

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический Институт

Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ В.И Темных

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Взаимодействие медно-никелевых сплавов с расплавом галлия

22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

22.04.01.04 «Синтез и литье новых металлических материалов»

Научный руководитель \_\_\_\_\_ зав. каф., к.т.н. В.И. Темных

Выпускник \_\_\_\_\_ Ц.М. Асатрян

Рецензент \_\_\_\_\_ профессор, д.ф-м.н. Е.М.

Артемьев

Красноярск 2018

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ В. И. Темных  
(подпись)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г

**ЗАДАНИЕ**  
**НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**в форме магистерской диссертации**

Студенту (ке) Асатрян Цолаку Мурадовичу  
Группа *MT 16-01M* Направление (специальность) *22.04.01*  
«Материаловедение и технологии обработки материалов»(22.04.01.04 Синтез  
и литье новых металлических материалов)

Тема выпускной квалификационной работы: «Взаимодействие медно-никелевых сплавов с расплавом галлия»

Утверждена приказом по университету № 16290/с от 22.11.2016

Руководитель ВКР: В.И. Темных, профессор кафедры  
«Материаловедение и технологии обработки материалов»

Исходные данные для ВКР: системы Cu-Ga, Ni-Ga , мельхиор – Ga и  
monel 400 – Ga. Температуры для проведения экспериментов 270 и 380 С.

Перечень рассматриваемых вопросов (разделов ВКР):  
Анализ литературных данных, методика исследований,  
Экспериментальные исследования кинетика фазообразования. Расчет  
параметров реактивной диффузии. Заключение, основные выводы по  
результатам исследований.

Руководитель ВКР

\_\_\_\_\_  
(подпись)

В. И. Темных

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_  
(подпись)

Ц. М. Асатрян

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Анализ литературных данных.....	5
1.1 Основы теории диффузии .....	5
1.2 Реактивная диффузия в металлах и сплавах, кинетика образования промежуточных фаз.....	8
1.3 Зависимость температуры плавления от химического состава многокомпонентных припоев.....	10
1.4 Альтернативное применение галлия и припоев на его основе.....	11
1.5 Кинетика образования промежуточных фаз в композиционных пастах-припоях на основе галлия.....	13
1.6 Влияние структуры твердой фазы на процессы массообмена.....	20
1.7 Смачивание .....	23
2 Методика исследований .....	27
2.1 Диаграммы состояния исследуемых систем.....	27
2.2 Схема эксперимента .....	31
2.3 Исходные материалы и образцы .....	32
2.4 Термическое оборудование .....	33
2.5 Металлографические исследования.....	34
2.6 Изучение элементного и фазового состава диффузионных зон.....	34
2.7 Фазовый рентгеновский анализ .....	36
2.8 Изучение микротвердости.....	37
3 Экспериментальные исследования кинетики фазообразования.....	38
3.1 Экспериментальные данные.....	38
3.2 Исследование фазообразования в системе $\text{monel-400} - \text{Ga}$ .....	39
3.3 Исследование фазообразования в системе мельхиор – Ga .....	41
3.4 Элементный и фазовый состав продуктов взаимодействия.....	44
3.5 Распределение микротвердости.....	56
3.6 Влияние дисперсности на процесс фазообразования.....	58

4 Расчет параметров реактивной диффузии .....	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	63
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	65

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Взаимодействия твердых и жидких составляющих диффузионно-твердеющих композиционных припоев на основе легкоплавких металлов важны при разработке новых технологий пайки разнородных материалов и восстановления поврежденных элементов различных ответственных конструкций. Разработка и изучение композиционных паст-припоев на основе галлия, индия, олова и цинка становятся все более актуальными.

Использовать галлий как основной компонент для диффузионно-твердеющих паст-припоев (металлических клеев) целесообразно из-за ряда преимуществ: низкая температура плавления, способность хорошо смачивать различные материалы, а также активно вступать в реакции с тугоплавкими металлами и сплавами с образованием интерметаллидных соединений. Наряду с достоинствами, галлиевые пасты-припои имеют недостатки. Главные – это длительное время затвердевания, диффузионная пористость и высокая стоимость.

**Объекты исследований.** Диффузионно-твердеющие галлиевые припои и прочие композиционные составляющие.

**Цель работы.** Целью данных исследований является сокращение времени затвердевания паст-припоев, расширение температурного интервала затвердевания, повышение эксплуатационных характеристик. Поиск новых наполнителей галлиевых паст припоев, которые при диффузионном твердении в интервале температур 200-500 °С дают температуру распая свыше 800°С.

**Задачи.** Выполнить комплекс исследований по выбору медно-никелевых сплавов-наполнителей галлиевых паст-припоев. Определить параметры и продукты взаимодействия.

## 1 Анализ литературных данных

На данный момент в литературе имеется достаточно большое количество работ, которые посвящены определению параметров диффузии в двойных металлических системах, имеющих ограниченную и неограниченную растворимость. Однако, для многофазных и многокомпонентных систем данных не так много, особенно для интерметаллических соединений. Известно [1], что в интерметаллических (промежуточных) фазах при их образовании скорость диффузии выше, чем в чистых металлах.

### 1.1 Основы теории диффузии.

Процессы диффузии описывают уравнения Фика, они справедливы для систем с малым перепадом концентрации диффундирующего вещества – градиентом концентрации  $\partial C / \partial x$  [2].

Первый закон Фика:

$$\partial m = -D \partial C / \partial x dS d\tau. \quad (1.1)$$

где  $\partial m$  – количество диффундирующего вещества при постоянной температуре в единицу времени  $d\tau$  через единицу поверхности  $dS$ , который пропорционален градиенту концентрации  $\partial C / \partial x$  и коэффициенту диффузии  $D$  (м<sup>2</sup>/с). Знак «минус» говорит о том, что поток направлен из области большей концентрации в область с меньшей концентрацией диффундирующего элемента [2].

В условиях, когда градиент концентрации зависит от времени, а коэффициент диффузии не зависит от концентрации, процесс диффузии можно описать вторым законом Фика, который выводится из первого [2]:

$$\partial C / \partial \tau = D \partial^2 C / \partial x^2. \quad (1.2)$$

Коэффициент диффузии  $D$  (м<sup>2</sup>/с) характеризует скорость диффузии, в условиях перепада концентрации, равном единице, зависит от химического состава сплава, размеров зерна и температуры процесса [2].

Также существует экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры, впервые установленная С. Аррениусом [2]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1.3)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель (м<sup>2</sup>/с), который зависит от сил связи между атомами кристаллической решетки;

$Q$  – энергия активации диффузии (кал/моль);

$R$  – универсальная газовая постоянная (кал/моль·К);

$T$  – абсолютная температура (К).

Диффузия жидкого металла в твердый с образованием твердого раствора приводит к появлению поверхностного слоя с повышенной концентрацией диффундирующего элемента. В направлении от поверхности в глубь твердого металла концентрация непрерывно уменьшается. Глубина диффузионной зоны –  $x$  (расстояние от поверхности до слоя с постоянным отношением концентрации в этом слое к предельной концентрации  $C/C_0$ ) определяется уравнением [2]:

$$x = K \sqrt{D_{\text{тр}} \cdot \tau}, \quad (1.4)$$

где  $D_{\text{тр}}$  – коэффициент диффузии жидкого металла в твердом;

$K$  – константа, зависящая от  $C/C_0$ ;

$\tau$  – время.

Рассмотрим диффузионные уравнения более подробно. Для простейших случаев дифференциальные законы Фика имеют следующий вид [3].

Первый закон Фика в дифференциальной форме:



$$j = -DS \frac{\partial C(x)}{\partial x}, \quad (1.5)$$

где  $j$  – поток диффундирующего элемента через единицу поверхности  $S$ .

Уравнение (1.5) характеризует скорость проникновения диффундирующего вещества, через единицу поверхности среды при стационарном состоянии потока. Скорость проникновения выражается через градиент концентрации и постоянную величину – коэффициент диффузии  $D$  [3].

Второй закон Фика в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \quad (1.6)$$

Уравнение (1.6) выражает накопление диффундирующего элемента в определенной точке, как функцию времени. Данное уравнение характеризует нестационарное состояние потока [3].

В случае трехмерной диффузии первый закон Фика имеет вид [3]:

$$j = \left( -D \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -D \text{grad} C = -D \nabla C, \quad (1.7)$$

где  $\nabla$  – оператор Гамильтона, который записывается  $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$

Второй закон Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = -D \text{div grad} C = -D \Delta C \quad (1.8)$$

где  $\nabla \equiv \Delta$  – оператор Лапласа, который записывается  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ .

Заметное влияние на процессы диффузии в металлах оказывают несовершенства кристаллического строения. С повышением плотности таких

несовершенств (вакансий, дислокация, границ зерен, упругих искажений решётки) коэффициенты диффузии возрастают [2-3].

Можно заметить, что все теоретические выкладки по диффузионным процессам базируются на двух законах, установленных Фиком.

## **1.2 Реактивная диффузия в металлах и сплавах, кинетика образования промежуточных фаз**

Реактивная диффузия – это процесс образования новых фаз, которые отличны от исходных. Эта диффузия протекает внутри отдельной фазы. На границе раздела фаз фиксируются конкретные составы, которые соответствуют границам двухфазной области взаимодействующих фаз на диаграмме состояния. Концентрация компонентов по ширине диффузионного слоя при реактивной диффузии определяется скачками концентраций в местах переходов одной фазы в другую. Результатом реактивной диффузии являются химические соединения (промежуточные фазы).

Механизмы фазообразования на границе твердого и жидкого металлов при реактивной диффузии делятся на три вида [5-7]:

1 Результатом взаимодействия  $A$  и  $B$  является химическая реакция с образованием интерметаллида  $A_mB_n$ , скорость реакции не связана с растворением.

2 Осуществляется диффузией компонентов жидкого сплава в твердый, кристаллическая решетка твердого раствора перестраивается в решетку, соответствующую интерметаллидному соединению, по достижению предельной растворимости ( $C_x$ ).

3 Погружением в жидкий металл ( $B$ ) тугоплавкий ( $A$ ). Интерметаллическое соединение образуется в результате химической реакции ( $A$ ) и ( $B$ ) в насыщенном расплаве компонентом  $A$ . Первой образуется фаза, находящаяся в равновесном состоянии с жидким раствором при данной температуре (самая легкоплавкая фаза при данной температуре). Появление

фазы интерметаллида может быть не по порядку их чередования, (в соответствии с диаграммой состояния), в условиях неравновесного взаимодействия твердой и жидкой фазы [5, 6].

Автором работы [5] изучена природа фаз, образующихся при взаимной диффузии в системах Cu–Zn, Fe–Zn, Ag–Zn, Ag–Cd, и Cu–Cd. В ходе исследований было выявлено, что в условиях взаимодействия металлов в твердом состоянии образуется фаза интерметаллида, не зависящая от предельной растворимости в решетках диффундирующих металлов. Интерметаллические фазы образовывались в результате химической реакции, что характерно для реактивной диффузии. Образование «реактивных фаз», наиболее активно происходило в системе Ag–Cd.

В. З. Бугаковым [5] была подробно изучена кинетика роста новых фаз при реактивной диффузии. Было выяснено, что скорость роста новых фаз (увеличение толщины диффузионных слоев со временем), как правило, подчиняется параболическому закону:

$$y^2 = 2P\tau \quad (1.9)$$

где  $y$  – толщина слоя (мкм);

$\tau$  – продолжительность диффузии (ч);

$2p$  – параметр параболы (характеризует скорость роста, пропорционален коэффициенту диффузии) ( $\text{м}^2/\text{с}$ ).

Также для всех исследованных систем [5], сохраняется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$2p \cong D = D_0^{-Q/RT} \quad (1.10)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ );

$Q$  – энергия активации диффузии (кал/моль);

$R$  – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К);

$D_0$  – предэкспоненциальный множитель;

$T$  – абсолютная температура (K).

При диффузии в интерметаллидной фазе параметры  $Q$  и  $D_0$ , считаются более постоянными, так как зона области концентрации более ограничена, чем при атомной диффузии [5].

Процессы образования новых интерметаллических соединений на границе раздела твердой и жидкой фаз имеют существенную практическую значимость при разработке новых диффузионно-твердеющих паст-припоев, так как они формируют комплекс свойств паяных соединений [7].

Так, взаимодействие жидкого галлия с более тугоплавкими металлами (Cu, Ag, Fe, Ni, Al, Co и др.) и сплавами происходит с образованием промежуточных фаз (интерметаллидов), что дает возможность использовать галлий как основу для большого ряда диффузионно-твердеющих паст-припоев.

### **1.3 Зависимость температуры плавления от химического состава многокомпонентных припоев**

Известные галлиевые припои имеют наиболее низкую температуру плавления по сравнению с индиевыми припоями, хорошо смачивают большинство металлов, весьма коррозионностойкий. Благодаря большой диффузионной подвижности галлия прочность паяных соединений существенно повышается. Химический состав индиевых и галлиевых припоев приведены в таблицах 1 и 2 соответственно [32].

Таблица 1 – Химический состав и температура плавления индиевых многокомпонентных припоев

Номер состава	Содержание элементов, %							Температура плавления, °C
	In	Cd	Pd	Cu	Ag	Zn	Ti	
1	25,0	-	75,0	-	-	-	-	231
2	80,0	-	15,0	-	5,0	-	-	156
3	97,2	-	-	-	-	2,8	-	143
4	42,8	-	7,8	46,8	-	-	2,6	121

## Окончание таблицы 1

Номер состава	Содержание элементов, %							Температура плавления, °С
	In	Cd	Pd	Cn	Ag	Zn	Ti	
5	50,0	-	-	50,0	-	-	-	120
6	44,2	-	-	46,8	-	-	9,0	117
7	74,0	24,25	-	-	-	1,75	-	116
8	48,2	-	4,0	46,0	-	1,8	-	108

Таблица 2 – Химический состав и температура плавления галлиевых припоев

Номер состава	Содержание элементов, %						Температура плавления, °С
	Ga	Te	Zn	Sn	In	Ag	
1	100,0	-	-	-	-	-	29,8
2	99,5	0,5	-	-	-	-	27,3
3	95,0	-	5,0	-	-	-	25,0
4	92,0	-	-	8,0	-	-	20,0
5	82,0	-	6,0	12,0	-	-	17,0
6	76,0	-	-	-	24,0	-	16,0
7	67,0	-	4,0	-	29,0	-	13,0
8	62,0	-	-	13,0	25,0	-	5,0
9	55,0	-	-	11,0	25,0	-	10,6

## 1.4 Альтернативное применение галлия и припоев на его основе

Композиционные сплавы на основе галлия, индия, висмута применяют для диффузионно-твердеющей пайки разнородных материалов, в том числе и холодного бесфлюсового соединения металлов, полупроводниковых и пьезоматериалов, стекла, керамики, а также для устранения трещин и дефектов (каверн) на поверхности изделий. В исходном состоянии диффузионно-твердеющий композит состоит из многокомпонентного легкоплавкого сплава и твердых порошкообразных наполнителей (чистых металлов, сплавов, химических соединений - оксидов, карбидов и др. или инертных наполнителей, включая волокна). Наполнители влияют на механические, термические, коррозионные и др. свойства припоя. Составы на основе жидкого сплава и порошка наполнителя являются неравновесными и твердеют за счет диффузионных процессов при обычных комнатных температурах или

слабом нагревании. Интерметаллические соединения (ИМС), образующиеся в результате химического взаимодействия исходных компонентов смесей, снижают пластические показатели получаемых сплавов, но появляются другие свойства, благоприятствующие их техническому использованию. Как правило, при изменении состава припоя наблюдается экстремальное изменение свойств спая с необходимым эффектом при определенном проценте наполнителя [36].

#### *Применение галлиево-индиевых жидких сплавов*

Сплавы и соединения на основе галлия и индия обладают весьма ценными свойствами. С одной стороны, это полупроводниковые приборы, основанные на соединениях  $A^{III}B^V$  и  $A^{III}B^{VI}$ , сверхпроводники с другой стороны, теплоносители атомных реакторов, смазочные материалы, высокотемпературные термодпары и др. Известна также сравнительно новая область применения сплавов галлия с индием – изготовление низкотемпературных припоев, имеющих большое значение для полупроводниковой техники. Существенное преимущество их заключается в том, что они используются в широком интервале температур и применяются для припаивания не только металлических, но и керамических материалов [4]

При добавлении в галлий 30% In вызывает в спектре световой проводимости сплава дополнительные полосы поглощения, концентрация носителей заряда при этом остается постоянной, но существенно увеличивается частота релаксации электронов проводимости, а следовательно, уменьшается электропроводность жидкого сплава [33].

#### *Диффузионно-твердеющие припои на основе галлия и меди*

Диффузионно-твердеющие сплавы (ДТС), состоящие в исходном состоянии из многокомпонентных легкоплавких сплавов и порошков различных металлов, а также инертных наполнителей, находят все более широкое применение в технике. Эти составы (в виде пасты) являются

неравновесными и твердеют за счет диффузионных процессов при обычных комнатных температурах или при слабом нагревании. В результате химического взаимодействия происходит образование интерметаллических соединений и твердых растворов, имеющих более высокие температуры плавления, чем эти параметры у составляющих их легкоплавких металлов. При наличии интерметаллидов снижаются пластические показатели сплавов, но появляются другие свойства, благоприятствующие их техническому использованию. Посредством низкой температуры, хорошей смачивающей способности, пастообразной консистенции состава исключают растрескивание, деформацию, окисление изделия, а за счет отказа от применения флюсов при пайке устраняют дополнительное загрязнение поверхности [34].

*Проектирование технологии получения высокоэнтروпийных сплавов (припоев) системы Cu–Ga–Pb–Sn–Bi*

Высокая энтропия смешивания в процессе кристаллизации стабилизирует образование твердых растворов и предотвращает образование интерметаллидных фаз. Для достижения ее высокого значения сплав должен, как правило, состоять из пяти и более основных элементов, взятых в равных атомных долях. Из опыта известно, что важным технологическим фактором, обеспечивающим получение высокоэнтропийного сплава, является достаточно высокая скорость охлаждения металла в жидком и твердом состояниях, которая не дает возможности развития диффузионных процессов, приводящих к образованию химических соединений, то есть к распаду твердого раствора и, следовательно, к снижению энтропии смешивания [35].

**1.5 Кинетика образования промежуточных фаз в композиционных пастах-припоях на основе галлия**

На данный момент получение новых диффузионно-твердеющих паст-припоев на основе галлия становится все более актуальной темой. Появились

задачи получать разнородные соединения типа металл–керамика и т. д., в условиях температуры не превышающей 25–300 °С. Применение паст-припоев на основе галлия позволяет решить данные задачи [8-15].

Галлиевые пасты-припой активно смачивают различные материалы без необходимости использования флюсов. Однако, механические свойства паянного соединения определяются диффузионными процессами между атомами композитов-наполнителей пасты-припоя и соединяемого материала. Для соединения неметаллических материалов (стекло, кварц, керамика и т. д.) прочность будет зависеть от характера связи пасты-припоя и соединяемого материала [8-9].

Наряду с этим, свойства паянного соединения зависят и от способа приготовления, состояния поверхности соединяемых деталей, величины зазора и т. д [8-9].

В настоящее время достаточно глубоко изучена кинетика фазообразования композиционных структур, применительно к галлиевым пастам-припоям.

Исследования по разработке паст-припоев для соединения разнородных материалов представлены в работах [10,12]. Авторами изучалась кинетика фазообразования в системах Cu–Ga, Ag–Ga, (Cu–Ag)–Ga, (Cu–Sn)–Ga и др. Была определена температурная зависимость коэффициентов взаимной диффузии в системах Cu–Ga, Ag–Ga. Для всех систем наблюдалось снижение скорости фазообразования при увеличении доли других легкоплавких элементов (Sn, In, Zn) в жидком галлии. Было выявлено, что присутствие олова в меди способствует увеличению скорости реактивной диффузии в пять раз, в сравнении с системой Cu–Ga. Наибольшая скорость образования интерметаллических фаз выявлена в системе (Cu–Ag)–Ga [9, 10].

В работе [38] авторами из Тайваньского национального университета проводились исследования о механизме образования твердых растворов и соединений в системе Cu / Ni / Ga / Ni / Cu, опубликованная в 2018 году. В данной работе было выяснено, что Cu значительно ускоряет рост слоя



интерметаллида за счет усиления диффузии Ga. и что присутствие Cu в фазе  $\text{Ni}_2\text{Ga}_3$  способствует образованию конечной ГЦК-фазы [38]. Это говорит о том, что настоящая работа является актуальной.

В работе [11] авторами изучено взаимодействие сплавов на основе галлия и порошкового наполнителя в системах Cu–Ga, Ag–Ga, Cu–Ag–Ga, а также исследовано влияние наполнителя на структуру и свойства припоя.

В исходном состоянии диффузионно-твердеющий композит состоит из многокомпонентного легкоплавкого сплава и твердых порошкообразных наполнителей (чистых металлов, сплавов, химических соединений – оксидов, карбидов и др. или инертных наполнителей, включая волокна. Форма и состав наполнителей оказывают существенное влияние на механические, термические, коррозионные и др. свойства припоя [11].

Большую роль в композиционном сплаве играет жидкая составляющая, температура плавления которой является подходящей для смешивания с порошками (температура менее 50 °C). Легкоплавкая составляющая не должна быть токсичной, не должна содержать щелочные и щелочноземельные металлы. Данными свойствами обладают галлиевые сплавы, температура плавления которых от 4 °C.

Авторами предложены новые составы композиционных диффузионно-твердеющих припоев на основе галлия с порошковыми наполнителями [11].

В качестве твердого наполнителя диффузионно-твердеющего припоя могут быть различные вещества. Как чистые металлы, например, медь, так и сплавы, например, медно-оловянные, медно-серебряные, железо-никелевые. При уменьшении доли твердой компоненты, снижается и прочность диффузионно-твердеющего припоя [11].

На способность реактивно диффундировать влияют дисперсность, форма и состояние поверхности частиц порошка, а также концентрация и дефекты кристаллической решетки. При выборе диффузионно-твердеющего композиционного припоя можно изменять следующие свойства [11]:

- коэффициент объемного термического расширения (КОТР);

- предел прочности соединения на срез;
- предел прочности на отрыв.

При температурах не выше 150 °С получена [11] наилучшая герметичность паяных швов. Например, при соединении кобальта и кварца при 150 °С герметичность имеет значение 0,14 Па ( $10^{-5}$  торр).

Кинетика фазообразования промежуточных фаз в композиционных припоях зависит от агрегатного состояния компонентов. Фаза, которая образуется при взаимодействии, содержит наибольшее количество элемента, который находится в жидком состоянии [11].

Авторами работы [11] выявлено, что механическая активация повышает реакционную способность, обеспечивает образование новых фаз с высокой химической активностью и прочностью. Электрохимическое и химическое жидкометаллическое нанесение исходного состава с введением необходимого состава пасты-припоя позволяет облегчить технические задачи при соединении разнородных материалов: ликвидацию пятен непропая пластин солнечных батарей, заделки внешних дефектов (пор и трещин) изделий, создание прочного крепления деталей изделий и другие [11].

В работе [12] представлены исследования взаимодействия композиционных составляющих галлиевых паст-припоев. Установлено, что наличие атомов цинка в исходном порошке однофазной латуни смещает химическую реакцию галлия с медью в область интерметаллида с большим содержанием меди. Образуется интерметаллид  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$  при температурах ниже 200 °С.

Авторами Т. Ф. Григорьевой, С. А. Ковалевой в работе [13] изучено взаимодействие твердого раствора  $\text{Cu-In}$  с жидким галлием, а также исследовались структуры металлических цемента (клея) на их основе.

Исследования взаимодействия твердого раствора с интерметаллидом, полученных механической активацией (система  $\text{Cu-In}$ ) с жидким галлием показали, что сначала происходит образование интерметаллида  $\text{CuGa}_2$ . Структура полученного металлического «клея» зависит от концентрации

индия в исходно композите. При повышении концентрации индия с 12 до 20 %, уменьшается и размер интерметаллида  $\text{CuGa}_2$  (от 8 до 4 мкм) [13].

Таким образом, в ходе исследований [13] выявлено, что индий кристаллизуется не только в виде твердого раствора галлия в индии, но и в виде наноразмерной пленки индия на гранях интерметаллида [19-21].

В работе [14] изложены результаты исследований кинетики взаимодействия порошковых композитов системы Fe–Ga при механохимическом сплавлении. В результате исследований [14] выяснили, что для запуска процесса механохимической реакции, чтобы получить твердый раствор Fe(Ga) необходимо больше времени, чем в системах твердый–жидкий металл, подвергаемых механической активации. На начальных этапах происходит измельчение крупных частиц. Затем, образуется фаза интерметаллида с наибольшим содержанием легкоплавкой составляющей. После 60 минут механической активации фаза интерметаллида  $\text{FeGa}_3$  полностью исчезает. А после 150 минут образуется композит неупорядоченного твердого раствора, с упорядоченными областями системы  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  [14].

В работе [15] авторами Хохловой Ю. А. и Федорчук М. А. проводились исследования формирования разнородного алюминий–стального соединения при твердофазной активации поверхностей галлием. В области неразъемного соединения изучено влияние продуктов взаимодействия алюминий–сталь с галлием, на механические свойства.

При повышении температуры «металлический клей» на основе галлия начинает активно вступать в взаимодействие с поверхностями, а при понижении затвердевает. Взаимодействие происходит в два этапа: 1) образуется твердый раствор в результате зернограничной диффузии; 2) формирование интерметаллического соединения, с пониженными механическими свойствами. Понижение прочностных характеристик происходит в результате химического взаимодействия с понижением поверхностной энергии [15].

В ходе исследований выяснили, что в области неразъемного соединения алюминий–сталь обнаружены физико-химические взаимодействия между алюминием, компонентами алюминиевого сплава и галлия, диффузия которого протекала по границам зерен, с последующим их увеличением, и формированием новых межзеренных границ [15].

Главная особенность при диффузии галлия в алюминии – поэтапное формирование метастабильной фазы с галлием, в результате которого образуется твердый раствор на основе  $\text{Al}_5\text{Ga}_2$ . В том числе, и в прилегающем объеме соединяемых поверхностей [15].

Изучение взаимодействия галлиевых паст-припоев с алюминием и его сплавами изложено и в работе [16]. Авторами А. А. Чуралис и М. М. Михайловой проводился анализ путей активации процессов растворения и диффузии в условиях взаимодействия расплава с твердым веществом. Были оценены кинетические факторы процесса пайки (процессов диффузионного обмена и растворения).

Близость величин коэффициентов диффузии и констант растворения говорит о том, что процесс растворения идет не по атомным переходам твердого вещества в расплав, а отдельными кластерами, размер которых на порядок превышает размеры элементарной ячейки кристаллической решетки [16].

В соответствии с законом Нернста-Шукарева:

$$q_p = k_p (C_N - C_i)S, \quad (1.11)$$

количество вещества  $q_p$  растворимого в единицу времени, пропорционально разности концентраций  $\Delta C = C_N - C_i$  ( $C_N$  – начальная концентрация вещества в растворе,  $C_i$  – концентрация вещества в растворе в текущий момент времени), площади контакта  $S$  твердого металла с расплавом и константе скорости растворения  $k_p$  [16].

На ряду с этим, количество  $q_p$  растворенного вещества в единицу времени в массовом выражении есть произведение объема расплава  $V_{ж}$  на концентрацию растворенного металла [16].

$$q_p = V_{ж} \frac{dC_i}{dt}, \quad (1.12)$$

Дальнейшие преобразования дают возможность оценить изменение текущей концентрации растворенного вещества в единицу времени [16]:

$$k_p = \frac{D_{ж}}{\delta_{ж}} \quad (1.13)$$

пропорциональна коэффициенту диффузии  $D_{ж}$  атомов твердого металла в расплаве припоя и обратно пропорциональна толщине  $\delta_{ж}$  граничного слоя расплава, который предотвращает растворение металла в расплаве, то с учетом температурной зависимости коэффициента диффузии [16]:

$$D_{ж} = \frac{kT}{\pi r_{Me} \nu}, \quad (1.14)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;

$r_{Me}$  – радиус атома растворяемого твердого металла;

$\nu$  – кинематическая вязкость расплава.

Получено уравнение, подобное уравнению Нернста:

$$C_i = C_n \left( 1 - \exp \left( \frac{kT}{\pi r_{Me} \nu} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \frac{S}{V_{ж}} t \right) \right). \quad (1.15)$$

На активацию процессов растворения и диффузии оказывают существенное влияние следующие факторы: температура, время, и кинематическая вязкость расплава. Наиболее важным из них является кинематическая вязкость расплава, так как она сильно зависит от природы

расплава и незначительно реагирует на малые колебания температуры, изменяясь только при значительном повышении температуры процесса [16].

Также исследования [16] показали, что в металлических системах, в которых взаимодействие характеризуется диаграммой состояния эвтектического или перитектического типов, межфазные границы имеют повышенную плотность дислокаций, а значит, наиболее активно вступают в диффузионные процессы, что способствует ускорению растворения частиц (реакции) наполнителя, с жидкой фазой.

## **1.6 Влияние структуры твердой фазы на процессы массообмена**

Чаще всего, при взаимодействии многофазных материалов с легкоплавкими расплавами большое влияние на управление процессов массообмена будет оказывать структура тугоплавкого сплава [17].

По структурным составляющим сплавы делятся на три типа: твердые растворы, химические соединения и эвтектические (эвтектоидные смеси). Интересны взаимодействия эвтектических сплавов с жидкими металлическими расплавами [19-21].

Эвтектические сплавы – это тип сплавов, основной чертой которых является обязательное наличие двух и более фаз. Такие сплавы в зависимости от морфологических характеристик структуры делятся на: пластинчатые, глобулярные и игольчатые. Их особенность формируют прежде всего химические свойства и условия кристаллизации.

В работе [19-21] представлены три типа формирования эвтектических структур, характеризующие строение и процесс формирования структуры.

1 Колония – мелкокристаллическая смесь фаз, которые образовались с помощью чередующегося взаимосвязанного зарождения и одновременного роста многочисленных кристаллов.

2 Колонию образуют монокристалльная матрица одной фазы и включения множества диспергированных кристаллов второй фазы. Когда

колония находится в стадии развития, происходит одновременный, непрерывный рост диспергированных кристаллов и матрицы или поочередное внедрение и зарождение второй фазы на самом фронте кристаллизации матрицы.

3 Колония состоит из двух разделенных кристаллов фазы эвтектики, зародившихся один в другом. Центром этой колонии является часть первоначального контакта кристаллов, которые зародились отдельно друг от друга или одновременно. Эвтектическая колония формируется посредством одновременного роста зародившихся кристаллов (одновременное развитие ответвлений) [19-21].

Типично развитие кинетики массопереноса на границе взаимодействия многофазного твердого сплава с жидкостью – это вариант, где твердая фаза имеет вид пластинчатой эвтектики.

Для данного случая необходимо знать изменение концентраций компонентов у границы раздела, так как направление структурных составляющих не играет роли при массопереносе [19-21].

Здесь распределение компонента  $i$  на границе раздела выражается:

$$C_{(x)i} = C_{0i} + C_{mi} \cos\left(\frac{\pi \cdot x}{l}\right), \quad 1.16$$

где  $C_{0i}$  – концентрация компонента, который распределен равномерно вдоль оси  $X$ ;  $l$  – расстояние между соседними экстремальными концентрациями  $(C_0 + C_m)$  и  $(C_0 - C_m)$  [19].

Концентрация компонента  $i$  вдоль оси  $OX$  системы координат  $XOY$  в зависимости от времени выражается формулой [19-21]:

$$C_{(x,t)i} = C_{0i(t)} + C_{mi(t)} * \cos\left(\frac{\pi \cdot x}{l}\right) * \exp\left(-\frac{\tau}{\tau'}\right), \quad 1.17$$

где  $\tau'$  – время релаксации  $(l^2/\pi^2 D)$ , характеризует скорость выравнивания концентрации по границе раздела.

Так как диффузионный слой возрастает вдоль неподвижной оси  $OX$ , то  $C_0$  и  $C_m$  – функции времени.

Для подвижной системы  $XOY$  у оси  $OX$  и  $\tau$  связаны [19-21]:

$$y = R \cdot \tau, \quad 1.18$$

где  $R$  – скорость движения границы раздела вдоль неподвижной системы координат.

Образование переходного слоя новых фаз на эвтектике можно разделить на две зоны [19]:

1 Толщиной  $\Delta y$ , здесь происходят процессы релаксации (т.е. концентрация выравнивается по границе раздела).

2 Толщиной  $(x - \Delta y)$  – движение диффундирующих атомов происходит только по направлениям к границе и от границы раздела.

В работе [10] представлен метод расчета скорости роста новой фазы на двухфазном сплаве. Объем материала, в котором осуществляются процессы релаксации можно заменить на фигуру сечением  $abcd$  и длиной пластины  $L$  (рисунок 1) с поверхностью постоянной концентрации, параллельными относительно плоской границе раздела.

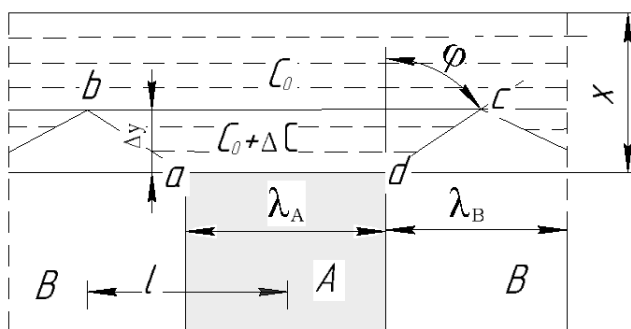


Рисунок 1 – Схема к расчету скорости роста новой фазы на двухфазном сплаве

Из первого закона Фика можно выразить:



$$Q = -D \cdot \frac{dC}{dy} \cdot S, \quad 1.19$$

где  $Q$  – количество вещества, продиффундировавшего за единицу времени через сечение  $S$  фигуры с градиентом концентрации в этом сечении  $dS/dy$  и коэффициентом диффузии  $D$  (для фазы  $A$ ).

$$-\int_0^{\Delta y} \frac{dy}{S(y)} \cdot dy = (C^0 + \Delta C) - C^0 = \Delta C. \quad 1.20$$

Интеграл градиента концентрации по направлению снижения концентрации, находящийся в границах от поверхности данной пластины, где  $(C^0 + \Delta C)$ , до линии с однородным составом, где  $C^0$ , равен перепаду концентраций  $\Delta C$  между двумя данными поверхностями. Скорость реакции зависит от взаимного отношения фаз  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$ .

Изучение процессов фазообразования и определение параметров диффузии при взаимодействии дисперсных частиц с жидким расплавом на основе галлия представляют все больший практический интерес, так как дают возможность управления скоростью затвердевания композиционных паст-припоев. Основной сложностью при изучении этих процессов является определение эффективных коэффициентов диффузии [12, 17, 19–21].

## 1.7 Смачивание

Способность жидкости растекаться по поверхности твёрдых тел с образованием капель или пленок называют смачиванием. Количественные характеристики смачивания получают из термодинамического описания процесса растекания капли жидкости с учетом, что в устойчивом равновесном состоянии избыточная энергия Гиббса поверхности, определяемая комбинацией межфазных натяжений, стремится к минимуму [39].

При описании растекания пренебрегают действием гравитационного поля. Если капля не растекалась полностью, то в равновесии по периферии капли пересекаются вдоль одной линии три межфазные поверхности: жидкость - газ (ЖГ); твердое - газ (ТГ); твердое - жидкость (ТЖ) - под углом  $\theta$ , который называют углом смачивания (рисунок 2) [39]

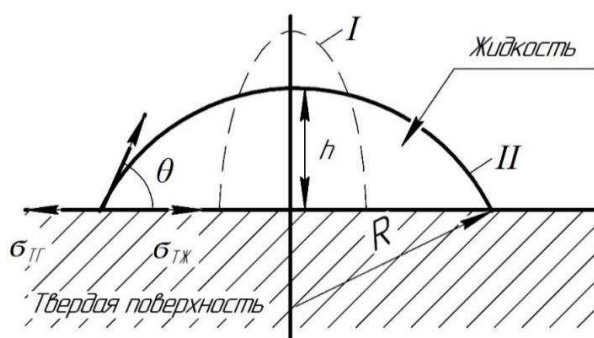


Рисунок 2 – Схема расположения капли жидкости на твердой поверхности при частичном смачивании

Условие равновесия спокойно лежащей капли при отсутствии адсорбции или обогащения жидкой фазы компонентами твердой фазы может быть представлено равенством:

$$\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} = \sigma_{ЖГ} \cdot \cos \theta$$

Данное уравнение называют законом Юнга. После подстановки этого уравнения в формулу Дюпре получаем:

$$W_a = \sigma_{ТГ} (1 + \cos \theta)$$

Пользоваться при  $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ . Знак  $\cos \theta$  определяют знаком разности  $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}$ . Если разность отрицательна, то  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ . Это соответствует отсутствию смачивания (рисунок 3).

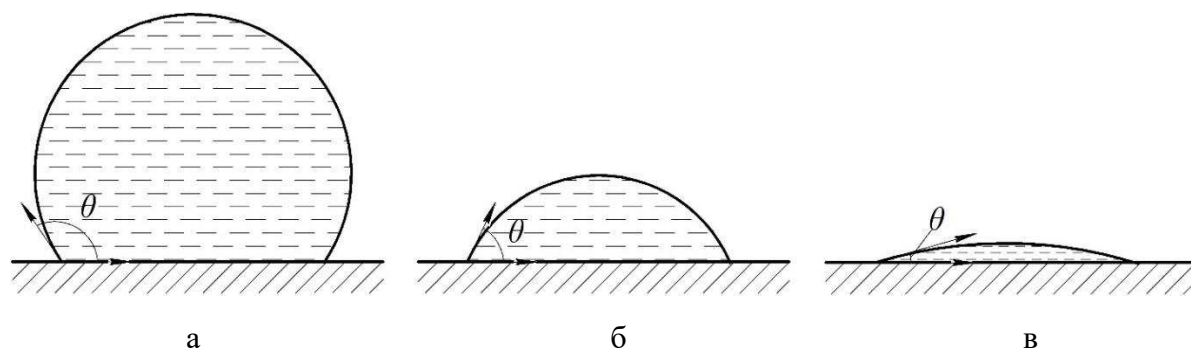


Рисунок 3 – Форма капли на поверхности твердого тела: а - отсутствие смачивания; б - смачивание; в - полное смачивание ( $\theta \approx 0$ )

Если разность положительна, то  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ , что соответствует условию смачивания поверхности твердого тела жидкостью (рисунок 3, б). Полное смачивание характеризуется работой адгезии  $W_a = 2 \text{ Б}_{\text{ЖГ}}$ , т.е. при высоком химическом сродстве между конденсированными фазами. В этом случае работу отрыва фаз  $W_k$ , как отмечено выше, называют работой когезии. По рисунку 3, (в), ее можно определить при  $\theta = 0$ . [39]

Жидкий галлий является одним из самых поверхностно-активных металлов и обладает высокой смачивающей способностью [10, 39].

Смачивание твердого металла жидким наступает при определенном уровне термической или другой активации, позволяющей разорвать связи, имеющиеся в поверхностных слоях твердого и жидкого металлов, и образовать новые, общие связи. Для галлия плавление вносит существенные изменения в механизм связи. В процессе смачивания две свободные поверхности заменяются одной границей фаз между твердым металлом и расплавом с более низкой свободной поверхностной энергией системы. Уменьшение поверхностной энергии системы приводит к растеканию (происходит вязкое течение постепенно утончающегося слоя жидкости, не связанного с действием сил тяжести) [39].

По данным современных исследований, природа сил смачивания электромагнитная, поэтому характер взаимодействия и контакте твердый

металл – расплав определяется величиной и знаком электромагнитных сил поверхностей. Однако это взаимодействие в настоящее время количественно не оценивается, поэтому только по значению поверхностного натяжения расплава и поверхностной энергии твердого металла определить характер влияния этих сил на смачивание не представляется возможным. [39]

И условиях взаимодействия порошков твердого металла с расплавами галлия в начальный момент контакта (порошок-жидкость) можно рассматривать на примере моделей, применяемых при изучении спекания порошков при наличии жидкости (рисунок 4) [39].

Поверхность порошка не является идеально гладкой, она имеет определенный микрорельеф и форму. Это будет влиять на условия смачивания и кинетику растекания [10, 39].

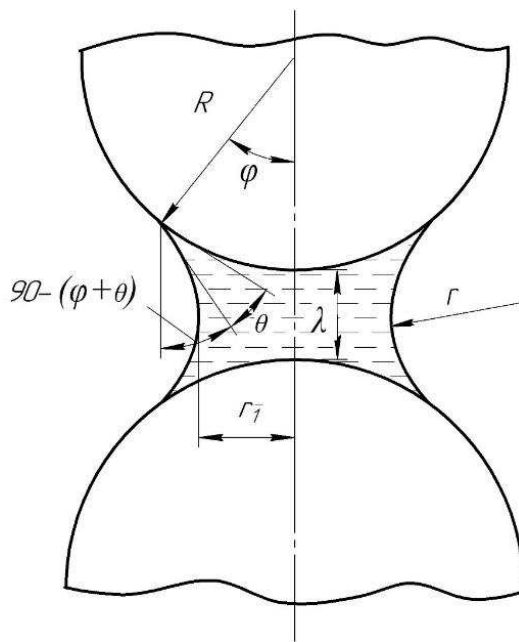


Рисунок 4 – Модель контакта двух сферических частиц, разделенных жидкой прослойкой

## 2 Методика исследований

В данной главе изложены методики экспериментальных исследований, оборудование, которое использовалось для выполнения эксперимента; методика анализа взаимодействия перспективных композиционных составляющих паст-припоев на основе галлия.

### 2.1 Диаграммы состояния исследуемых систем

На рисунке 5 представлена диаграмма состояния Ga–Ni [22], в этой системе образуются семь соединений:  $\text{Ga}_4\text{Ni}$ ,  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{Ga}_4\text{Ni}_3$ ,  $\text{GaNi}$ ,  $\text{Ga}_2\text{Ni}_3$ ,  $\text{Ga}_3\text{Ni}_5$  и  $\text{GaNi}_3$ . Для наших исследований наибольший интерес представляют интерметаллические соединения  $\text{Ga}_4\text{Ni}$ ,  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ , так как эти интерметаллиды образуются в относительно низкотемпературной области.

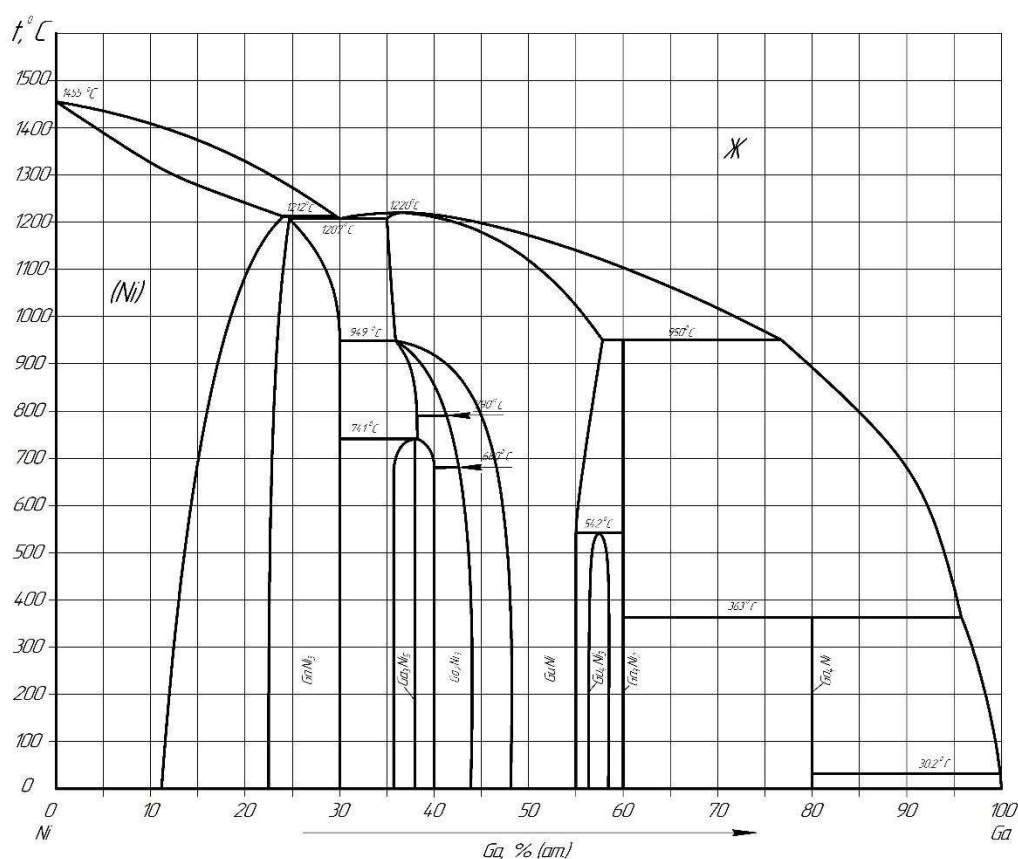


Рисунок 5 – Диаграмма состояния системы Ni–Ga

30

В системе Cu–Ga имеют место одно эвтектическое и одно эвтектоидное равновесия. Эвтектика кристаллизуется при температуре 29,75 °С по реакции  $Ж \leftrightarrow \theta + (Ga)$ , причем эвтектическая точка близка по составу к чистому Ga. Эвтектоидное равновесие наблюдается при температуре 616 °С:  $\beta \leftrightarrow \xi + \gamma$

Диаграмма состояния Cu–Ni приведена на рисунке 7 [22]. В интервале температур 1000—1500 °С исследование проведено с использованием катодной Cu чистотой 99,99% (по массе) и электролитического Ni чистотой 99,95% (по массе) методом микрорентгеноспектрального анализа образцов, закаленных из твердожидкого состояния.

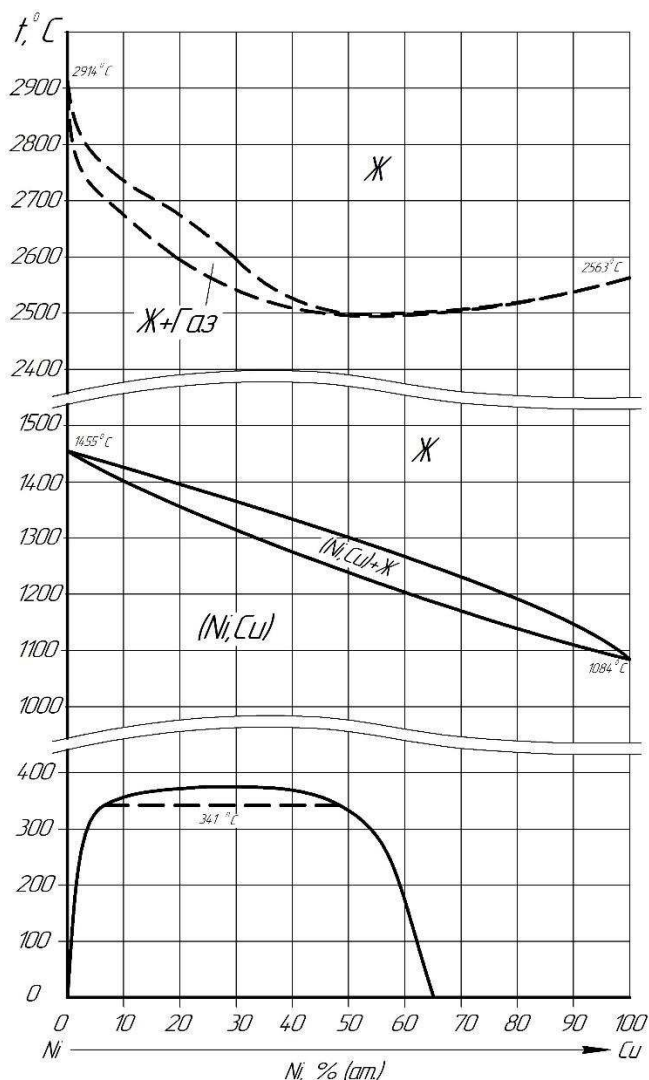


Рисунок 7 – Диаграмма состояния системы Ni-Cu

Диаграмма состояния Cu - Ni полученf методами термического, металлографического и микрорентгеноспектрального анализов в области концентраций 0-100% (ат.) Ni. Система Cu—Ni характеризуется образованием в процессе кристаллизации непрерывного ряда твердых растворов (Cu, Ni) с гранецентрированной кубической структурой.

Граница расслаивания твердого раствора и критическая точка несмешиваемости, соответствующая концентрации никеля 69,7% (ат.) и температуре 342°C приведена на основании расчета, проведенного по термодинамическим константам [32].

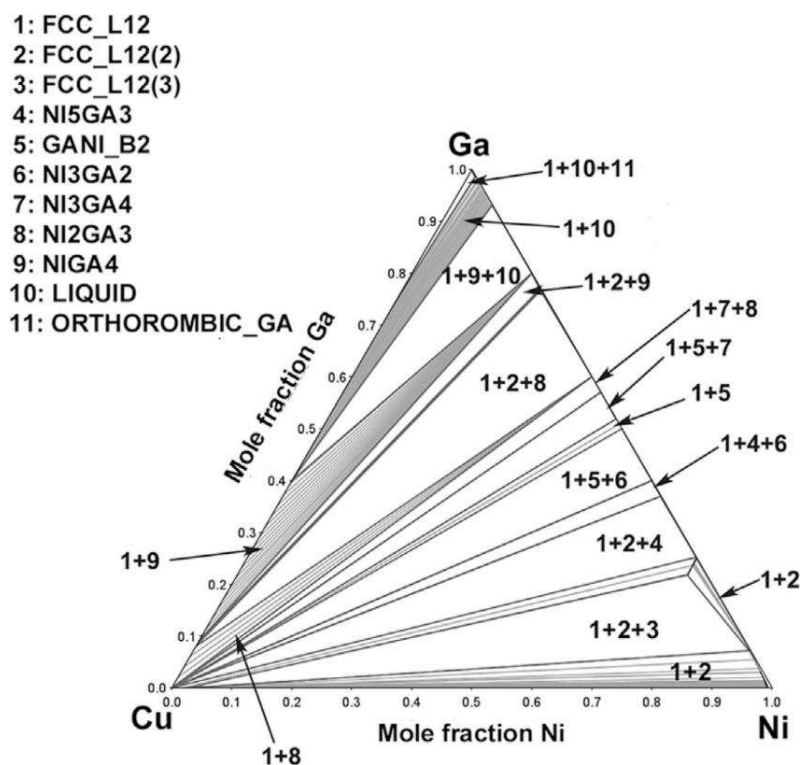


Рисунок 8 – Расчетное изотермическое сечение тройной фазовой диаграммы Cu-Ga-Ni при 298 К

На рисунке 8 изображена тройная диаграмма равновесного состояния Cu – Ni – Ga при 298 К (25°C) [37]. Других источников по диаграмме состояния Cu–Ni–Ga не найдено.

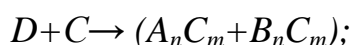
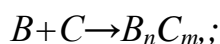


## 2.2 Схема эксперимента

Для выяснения природы и механизма образования новых фаз при взаимодействии композиционных составляющих паст-припоев на основе галлия необходимо выявить параметры, определяющие процесс, – толщину диффузионного слоя, скорость образования и роста новых фаз, коэффициенты взаимной диффузии.

В данной работе рассматривается взаимодействие композиционных составляющих галлиевых паст-припоев на границе раздела твердый сплав – расплав при изотермической выдержке от 8 до 16 часов при температурах 270 и 380 °С, состав и структура новых фаз, рассчитывались коэффициенты реактивной диффузии в образующихся новых фазах.

Для определения влияния состава твердой исходной фазы на кинетику фазообразования применяли чистые металлы Cu, Ni, и медно-никелевые сплавы monel-400, МН-19 (мельхиор). За основу жидкой фазы на данном этапе исследований брали чистый Ga. Взаимодействие возможно идет по схемам:



где  $A$  – Cu;

$B$  – Ni;  $C$  – Ga;

$D$  – monel-400;

$F$  – МН-19(мельхиор);

### 2.3 Исходные материалы и образцы

Для изготовления экспериментальных образцов применялись компоненты, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – Исходные материалы

Металл	Марка
Галлий	ГЛ-0 ГОСТ 12797-77
Медь	М1 ГОСТ 859-2014
Монель	Monel-400 UNS N04400
Никель	ГОСТ 4038-79
Мельхиор	МН-19 ГОСТ 492-2006

Исходные образцы для исследований представляли собой обойму цилиндрической формы  $\varnothing 14$  мм, высотой 12 мм из меди марки М1, с тремя отверстиями  $\varnothing 4$  мм для запрессовки паст разного состава на основе галлия.

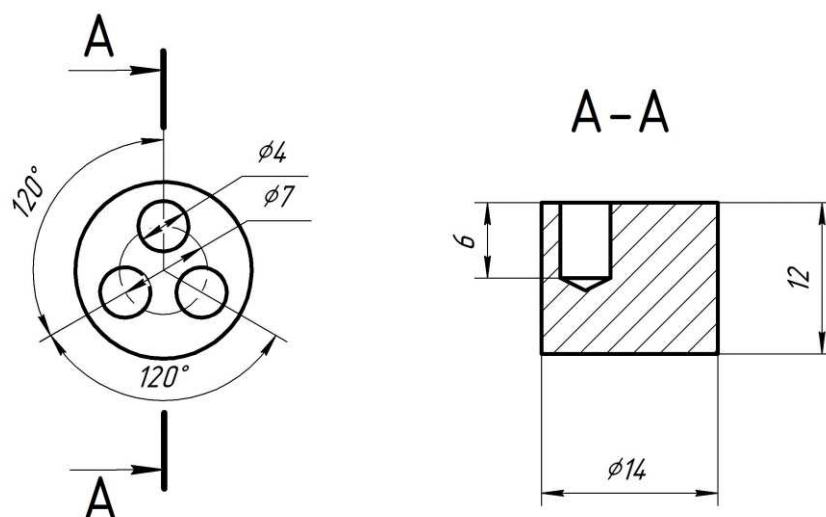


Рисунок 9 – Медная обойма с тремя глухими отверстиями

После запрессовки пасты образцы подвергались изотермической выдержке от 8 до 16 часов при температуре 270 и 380 °С. Далее изготавливались шлифы для металлографических исследований.

Приготовление образцов для исследования микроструктуры включает несколько этапов: шлифование, полирование.

Шлифование проводили вручную на наждачной бумаге, последовательно с постепенным уменьшением размера абразивных зерен наждачной бумаги (400, 800, 1000, 1500, 2000, 2500). После шлифования образцы промывались водой и протирались спиртом.

Полирование осуществлялось также вручную с помощью полировальной пасты компании 3ton, полировка производилась на ткани Micro Fiber, после полирования образцы промывают водой, полированную поверхность протирали смоченной спиртом ватой и подвергали сушке.

## **2.4 Термическое оборудование**

Изотермическая выдержка образцов производилась в муфельной печи МИПМ-17П (рисунок 10), она предназначена для проведения аналитических работ с различными материалами, а также для термообработки в постоянных условиях. Максимальная температура нагрева печи до 1250°C.



Рисунок 10 – Печь муфельная МИПМ-17П

## 2.5 Металлографические исследования

После изотермической выдержки готовились шлифы для металлографических исследований на микроскопе Axio Observer (рисунок 11). Задачей металлографических исследований было выявление количества, формы и ширины диффузионных слоев.



Рисунок 11 – Микроскоп Axio Observer

## 2.6 Изучение элементного и фазового состава диффузионных зон

Предварительно микрошлифы изучались на оптическом микроскопе Carl Zeiss Jena при увеличениях от  $\times 300$  и выше, более детально исследованы в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 7001F (рисунок 12) при ускоряющем напряжении 10 и 15 кВ, на разных увеличениях.

При проведении электронно-микроскопических исследований использованы следующие режимы:

–SEI – для создания изображения во вторичных электронах, которые обладают низкой энергией ( $< 50$  эВ), изображение отражает особенности морфологии поверхности;

– COMPO – для создания изображения в обратно рассеянных или отраженных электронах (энергия > 50 эВ), т.к. коэффициент обратного рассеяния электронов зависит от атомного номера элемента, то детектирование этого сигнала позволяет получать изображение с высоким фазовым контрастом;

– TOPO – топографический контраст от рельефа поверхности.

Распределение химических элементов в переходной зоне исследовали с применением энергодисперсионного спектрометра, который является составной частью аналитического комплекса на базе JEOL JSM 7001F. Детектор энергодисперсионного спектрометра способен регистрировать до 50 элементов за измерение. Спектрометр позволяет анализировать химические элементы от В до U.

Сканирование элементного состава проводили по площади, в точке, по линии, задавая необходимый шаг. Для определения ширины переходной зоны построены концентрационные распределения элементов с наложением на электронно-микроскопические изображения микроструктур.



Рисунок 12 – Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM 7001F

## 2.7 Фазовый рентгеновский анализ

С помощью дифрактометра BRUKER D8 ADVANCE, методом рентгеновской дифракции удалось идентифицировать фазы кристаллитов, проводить их количественный анализ и определять атомную структуру кристаллитов с минимальной пробоподготовкой. Это позволило предотвратить риск повреждения фаз и изменения параметров пробы.

В реальности, исследовать пробу сложного состава другими методами достаточно сложно. С другой стороны, в дифрактограмме любая деталь несет полезную информацию и позволяет проводить всестороннее исследование пробы.

Дифрактограмма представляет собой распределение пиков определенной формы и интенсивности в зависимости от энергии характеристического излучения конкретной фазы. При наличии этих данных можно сделать заключение о параметрах пробы и получить следующую информацию:

- Плотность распределения фазы.
- Количество фаз.
- Текстура.
- Остаточные напряжения.
- Структура кристаллита.
- Микроструктура.

Дифрактометр BRUKER D8 ADVANCE снабжен камерами-приставками, позволяющими изучать образцы в интервале температур от  $-190$  до  $900^{\circ}\text{C}$ .

Специальный модуль, вставляемый в гониометр, дает возможность проводить дифракционные измерения образцов, загруженных в капилляры.

Разрабатываемые в настоящее время кюветы позволят проводить комплексные исследования структуры жидкофазных систем.

## **2.8 Исследование микротвердости**

Испытания на микротвердость проводились с помощью прибора ПМТ–3. Замеры осуществлялись путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамидкой при нагрузке 200 г. Каждое измерение проводилось не менее трех раз, при расчетах по каждой точке находилось среднее арифметическое значение. Исследовалась микротвердость по сечению частицы от середины (исходный материал) к зоне взаимодействия (диффузионному слою).

### 3 Экспериментальные исследования кинетики фазообразования

Главное внимание в данной главе уделяется кинетике фазообразования и параметрам взаимодействия выбранных твердых составляющих диффузионно-твердеющих паст-припоев с жидким галлием.

#### 3.1 Экспериментальные данные

В ходе работы было приготовлено около 40 образцов с разнообразными составами с соответствующей термической обработкой. Все данные по режимам и составам припоев сведены в общую таблицу 4, а размеры образовавшихся новых фаз в таблицу 5.

Таблица 4 – Режимы взаимодействия и составы моделей припоев

п/н	Обойма (материал)	Состав припоя								Температура, °C	Время выд., час
		Ga, %	Cu, %	Ni, %	Monel-400, %	MN-19 (Мельхиор) %	Cu (мелкий), %	Co, %	Ag, %		
1	Monel-400	38	-	-	17	-	-	-	45	260	48
2	Monel-400	38	-	-	32	-	-	-	30	260	48
3	Monel-400	38	-	-	47	-	-	-	15	260	48
4	Monel-400	31,1	-	-	34,45	-	-	-	34,45	160	72
5	Monel-400	29,7	33,9	-	36,4	-	-	-	-	160	72
6	M1	55	-	-	5	-	-	40	-	270	10
7	M1	32	-	-	68	-	-	-	-	360	8
8	M1	32	-	-	68	-	-	-	-	360	16
9	Monel-400	50	-	-	50	-	-	-	-	270	8
10	Monel-400	40	-	-	60	-	-	-	-	270	8
11	Monel-400	30	-	-	70	-	-	-	-	270	8
12	M1	40	20	20	20	-	-	-	-	380	2
13	M1	40	20	20	20	-	-	-	-	380	4
14	M1	40	20	20	20	-	-	-	-	380	6
15	M1	32	-	-	68	-	-	-	-	270	8
16	M1	40	20	20	20	-	-	-	-	270	8
17	M1	32	-	-	68	-	-	-	-	270	16
18	M1	40	20	20	20	-	-	-	-	270	16
19	M1	32	-	-	18	-	50	-	-	270	16

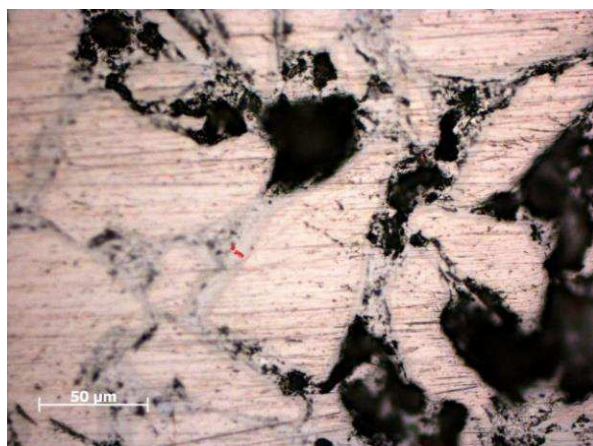


#### Окончание таблицы 4

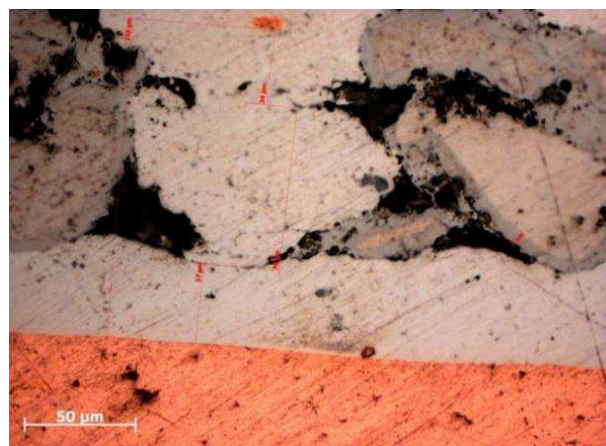
п/н	Обойма (материал)	Состав припоя								Температура, °C	Время выд., час
		Ga, %	Cu, %	Ni, %	Monel-400, %	MH-19 (Мельхиор) %	Cu (мелкий), %	Co, %	Ag, %		
20	M1	32	-	-	68	-	-	-	-	380	8
21	M1	40	20	20	20	-	-	-	-	380	8
22	M1	32	-	-	68	-	-	-	-	380	16
23	M1	40	20	20	20	-	-	-	-	380	16
24	M1	32	-	-	18	-	50	-	-	380	16
25	M1	32	-	-	-	68	-	-	-	270	8
26	M1	40	20	20	-	20	-	-	-	270	8
27	M1	50	-	-	-	50	-	-	-	270	8
28	M1	40	20	20	-	20	-	-	-	270	16
29	M1	40	20	20	-	20	-	-	-	270	16
30	M1	50	-	-	-	50	-	-	-	270	16
31	M1	40	20	20	-	20	-	-	-	380	8
32	M1	40	20	20	-	20	-	-	-	380	8
33	M1	35	-	65	-	-	-	-	-	380	8
34	M1	40	20	20	-	20	-	-	-	380	16
35	M1	40	20	20	-	20	-	-	-	380	16
36	M1	35	-	65	-	-	-	-	-	380	16

### 3.2 Исследование фазообразования в системе monel-400 – Ga

Микроструктуры диффузионного слоя, полученного на частицах медно-никелевых сплавах monel-400 (Ni 64 % – Cu 34 %) после контактирования с жидким галлием, представлены на рисунке 12.



*a*



*б*

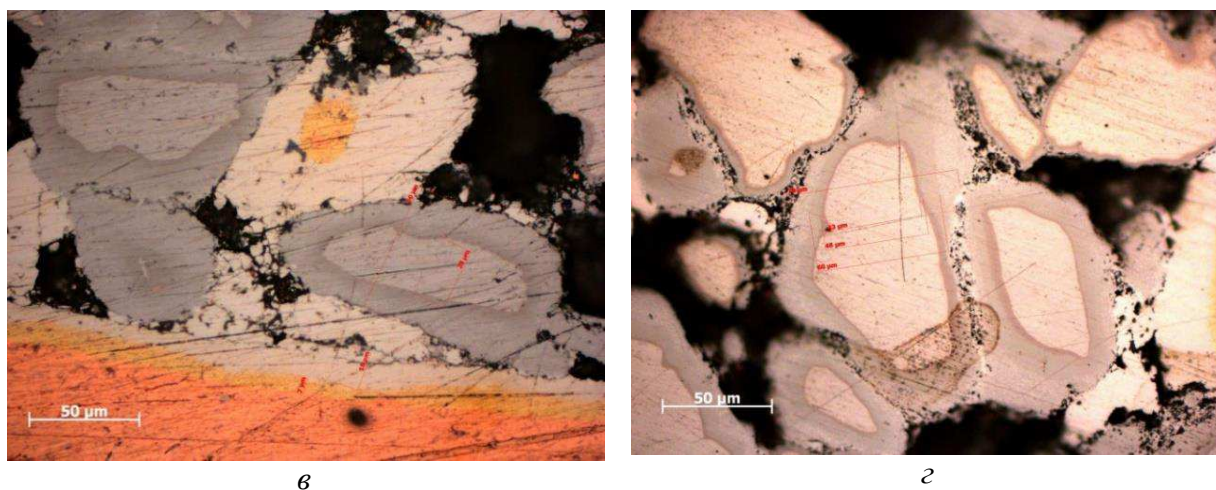


Рисунок 12 – Микроструктура диффузионного слоя, полученного на образцах:  
*а, б* – частицы сплава monel-400 после взаимодействия с жидким галлием, при  $t = 270^{\circ}\text{C}$  в течении 8 и 16 ч. соответственно; *в, г* – частицы сплава monel-400 после взаимодействия с жидким галлием при  $t = 380^{\circ}\text{C}$  в течении 8 и 16 ч. соответственно.

На рисунках 13, представлены экспериментальные кривые роста новых фаз на образцах медно-никелевого сплава monel-400 с жидким галлием, при изотермической выдержке, результаты изображены графически в координатах:  $x$  – толщина интерметаллического слоя в микрометрах и  $\tau$  – время выдержки в часах.

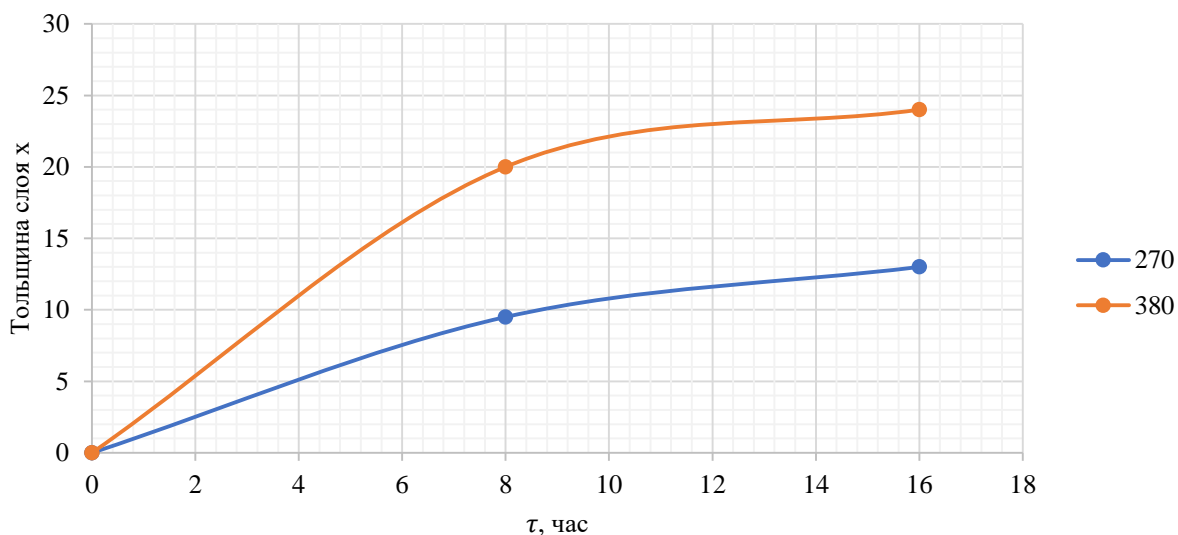


Рисунок 13 – Кривые роста новых фаз на границе раздела при контакте медно-никелевого сплава monel-400 с жидким галлием,  $t = 270$  и  $380^{\circ}\text{C}$



### 3.3 Исследование фазообразования в системе мельхиор – Ga

Микроструктуры диффузионного слоя, полученного на частицах медно-никелевых сплавах мельхиор МН-19 (Ni 18 % – Cu 82 %) после контактирования с жидким галлием, представлены на рисунке 14

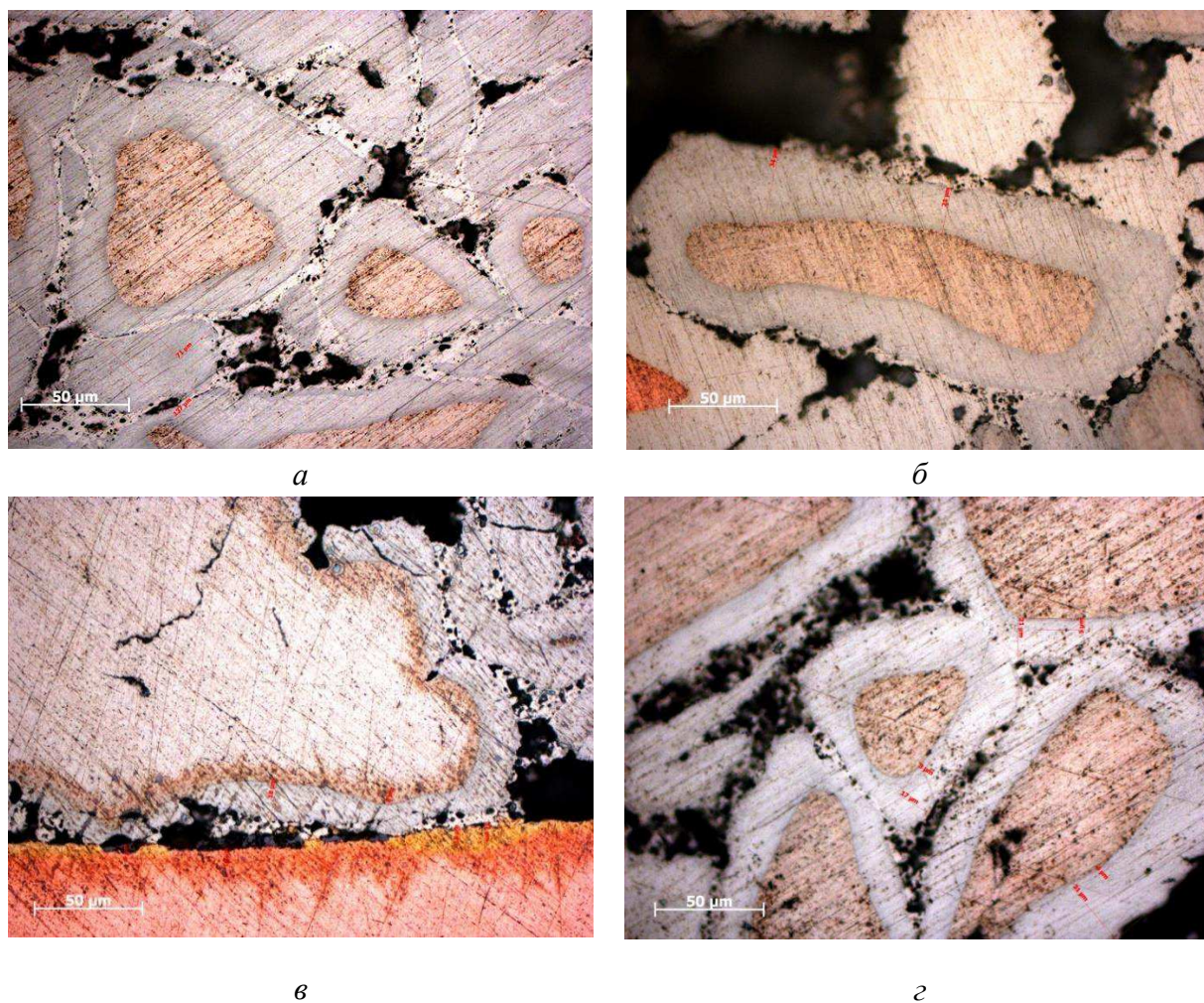


Рисунок 14 – Микроструктура диффузионного слоя, полученного на образцах:  
*а, б* – частицы сплава мельхиора после взаимодействия с жидким галлием, при  $t = 270^{\circ}\text{C}$  в течении 8 и 16 ч. соответственно; *в, г* – частицы сплава мельхиора после взаимодействия с жидким галлием, при  $t = 380^{\circ}\text{C}$ , время выдержки 8 и 16 ч. соответственно.

На рисунках 15, представлены экспериментальные кривые роста новых фаз на частицах медно-никелевого сплава мельхиор (МН-19) при контакте с жидким галлием при изотермической выдержке в координатах:  $x$  – толщина интерметаллического слоя в микрометрах и  $\tau$  – время выдержки в часах.

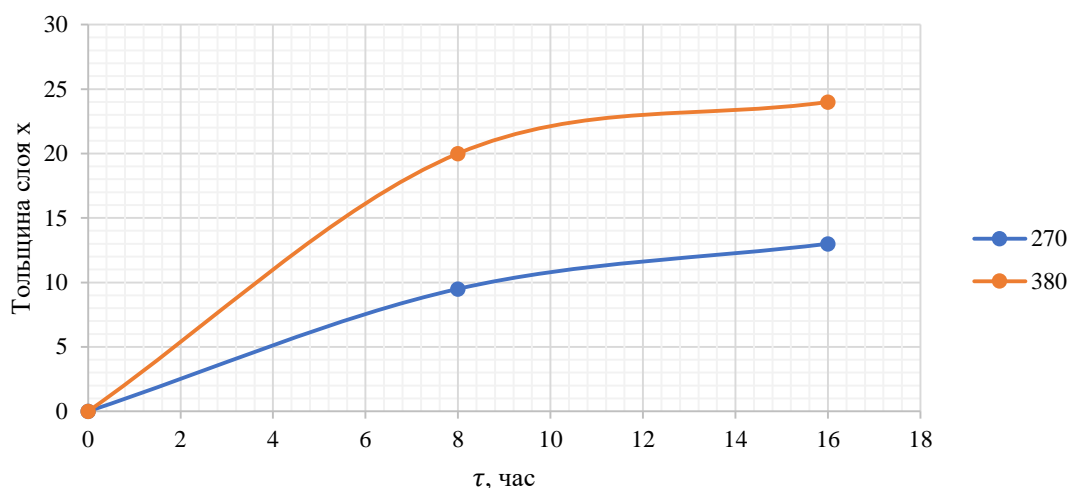


Рисунок 15 – Кривые роста новых фаз на границе раздела при контакте медно-никелевого сплава мельхиор (МН-19) с жидким галлием,  $t = 270$  и  $380$  °C

На рисунках 16, представлены экспериментальные кривые роста новых фаз на образцах медно-никелевого сплава monel-400 и мельхиор (МН-19) с жидким галлием, при изотермической выдержке, результаты изображены графически в координатах:  $x$  – толщина интерметаллического слоя в микрометрах и  $\tau$  – время выдержки в часах.

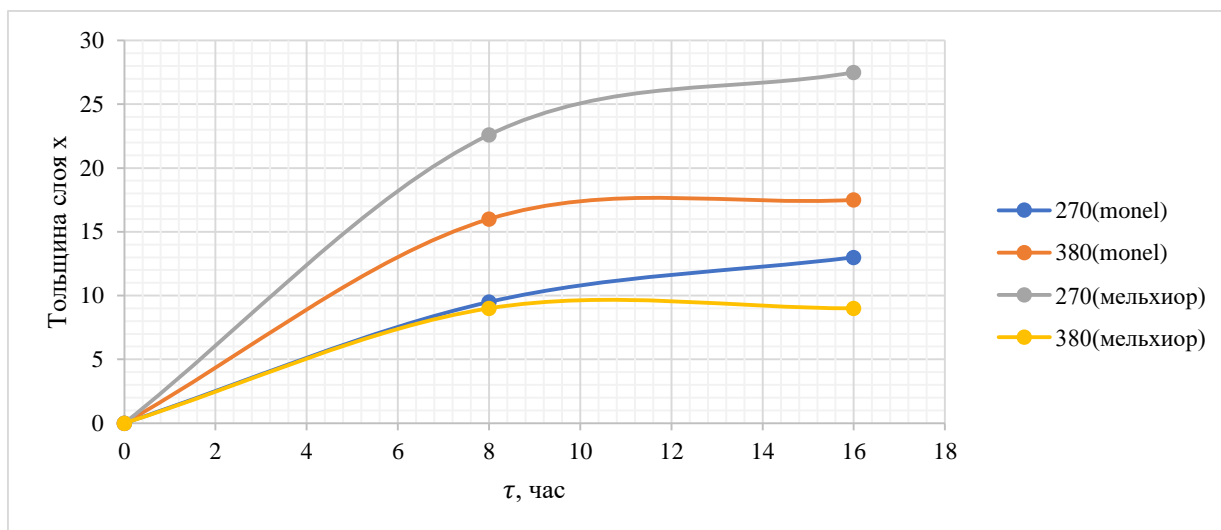


Рисунок 16 – Кривые роста новых фаз на границе раздела при контакте медно-никелевых сплавов monel-400 и мельхиор (МН-19) с жидким галлием,  $t = 270$  и  $380$  °C

После металлографических исследований полученные данные сведены в общую таблицу 5.

Таблица 5 – Толщины образовавшихся новых фаз на частицах monel-400 и МН-19 (мельхиор)

□ –monel-400    ■ –мельхиор

п/н	T, °C	t, час	Все толщины, по возрастанию, мк						Средняя толщина
15	270	8	9	-	-	-	-	-	9
16	270	8	6	8	-	-	-	-	7
17	270	16	5	-	-	-	-	-	5
18	270	16	7	11	-	-	-	-	9
20	380	8	10	14	16	20	-	-	12,5
21	380	8	9	10	13	18	-	-	12,5
22	380	16	10	14	15	18	19	-	15,2
23	380	16	14	18	-	-	-	-	16
26	270	8	21	25	29	-	-	-	25
27	270	8	15	17	22	26	45	-	25
28	270	16	10	11	13	16	-	-	12,5
29	270	16	21	34	-	-	-	-	27,5
30	270	16	9	10	11	-	-	-	10
31	380	8	17	18	22	-	-	-	19
32	380	8	34	26	-	-	-	-	30
34	380	16	17	21	31	-	-	-	23
35	380	16	35	-	-	-	-	-	35

Данные из таблицы 5 взяты с композициями состоящих из частиц Ni-20%, Cu-20%, медно-никелевого сплава-20% и Ga-40% (по массе). Приведенные данные преобразованы в график роста новых фаз (рисунок 17), в зависимости от температуры, состава и времени взаимодействия частиц Cu-Ni сплавов с жидким галлием.

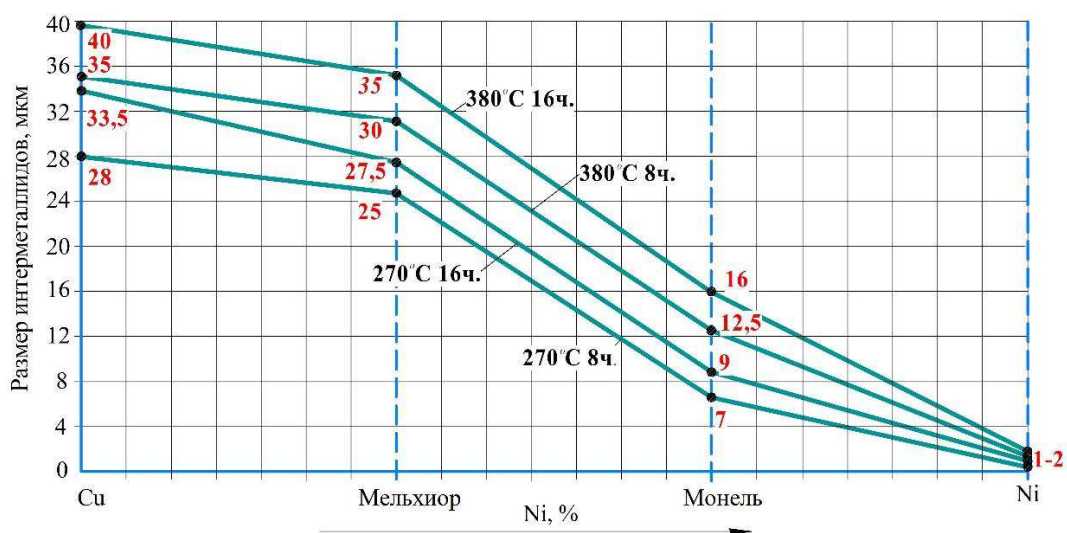


Рисунок 17 – Интегральный график зависимости скорости образования новых фаз от температуры, состава и времени взаимодействия частиц Cu-Ni сплавов с жидким галлием

Для сравнения на рисунках 18 представлены основные экспериментальные кривые роста новых фаз на образцах медно-никелевых сплавов monel-400 и мельхиор (МН-19) при взаимодействии с жидким галлием. Результаты изображены графически в координатах:  $x$  – толщина интерметаллического слоя в микрометрах и  $\tau$  – время выдержки в часах.

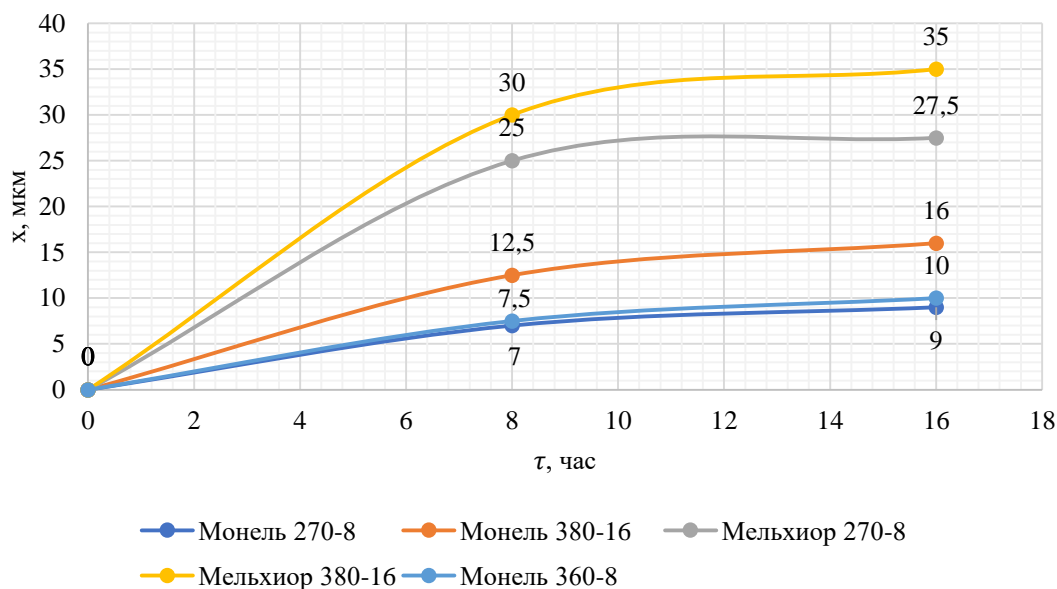


Рисунок 18 – Кривые роста новых фаз на границе раздела при контакте медно-никелевых сплавов monel-400 и мельхиор при взаимодействии с жидким галлием,  $t = 380, 360$  и  $270^{\circ}\text{C}$

Сравнивая полученные данные, можно констатировать, что скорость роста новых фаз на мельхиоре при контакте с галлием намного выше, чем с monel-400. Обусловлено это тем что содержание никеля в мельхиоре значительно меньше чем monel-400.

### 3.4 Элементный и фазовый состав продуктов взаимодействия

Методом энергодисперсионного микроанализа был определен элементный состав исходных материалов и диффузионных зон. С шагом сканирования состава 300 и 500 нанометров и увеличением от 8000 до 20000 крат. По полученным данным построены в программе Excel



концентрационные кривые распределения химических элементов по линии сканирования.

На рисунке 19, представлены электронно-микроскопическое изображение переходной зоны системы Cu – Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б) в диффузионной зоне, полученные при температуре 380°C и времени выдержки 6 ч.

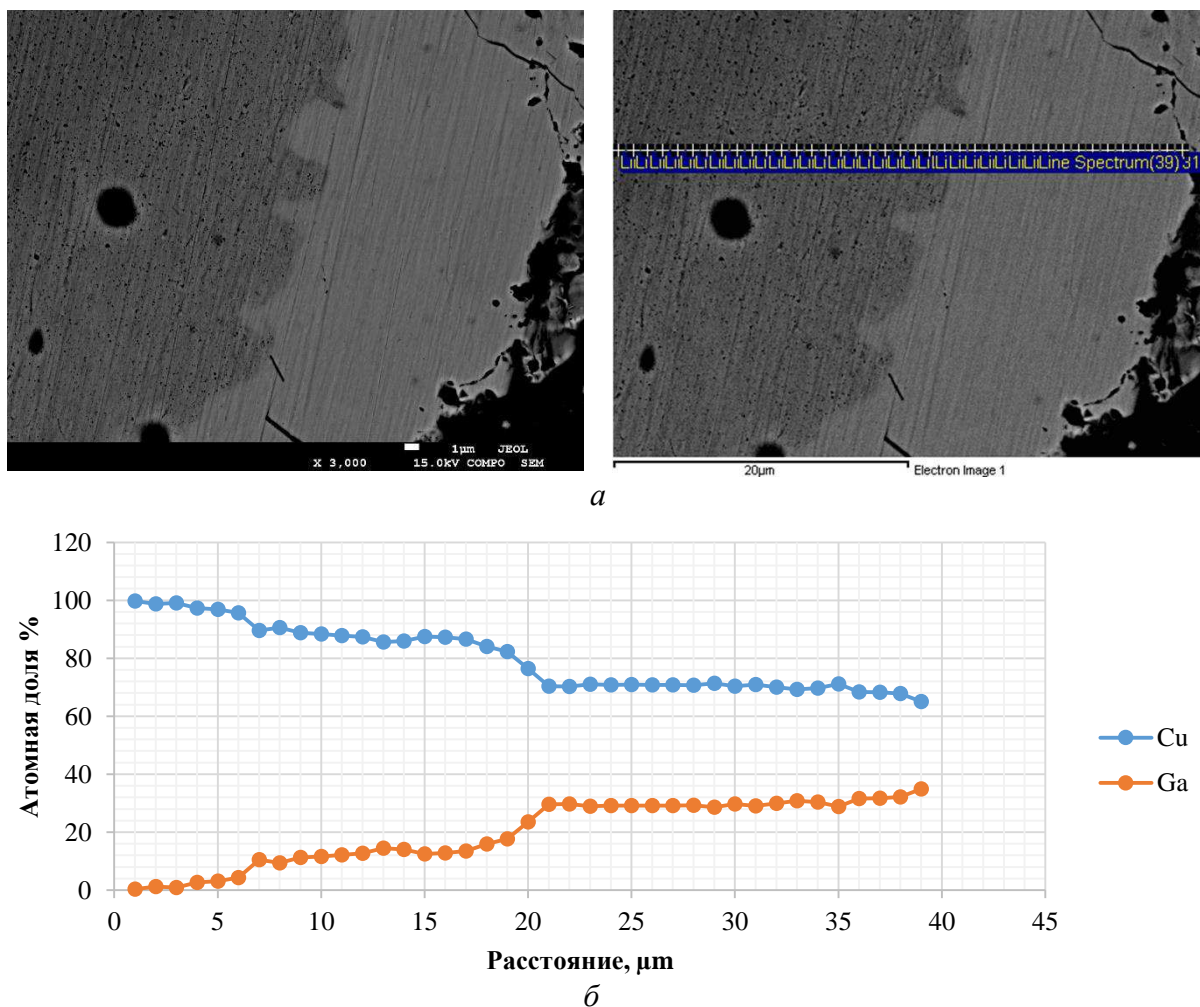
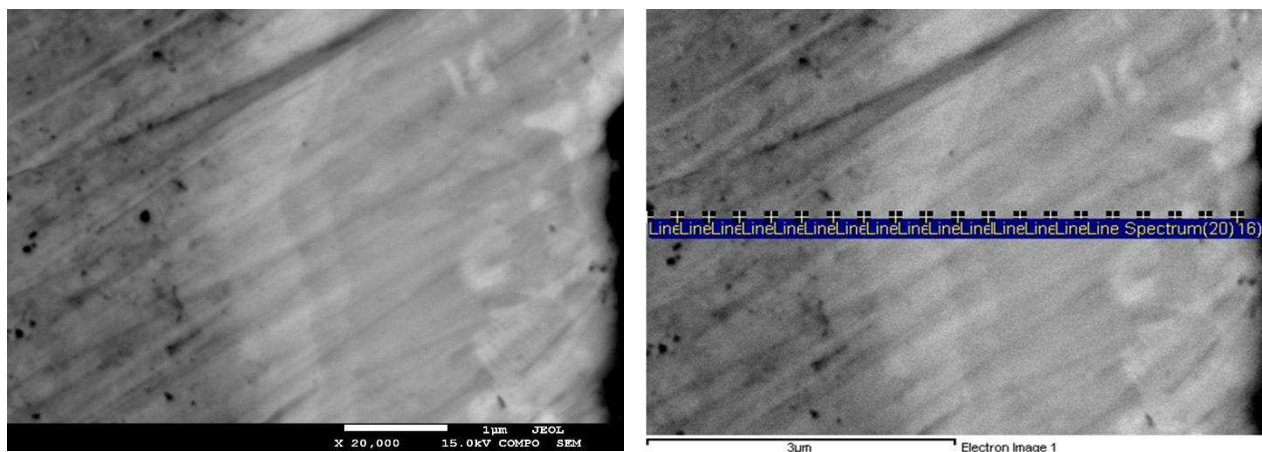


Рисунок 19 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны в системе Cu–Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б)  $\times 1000$ , линейные спектры, шаг 500 нм, температура эксперимента 380°C, время изотермической выдержки 6 ч.

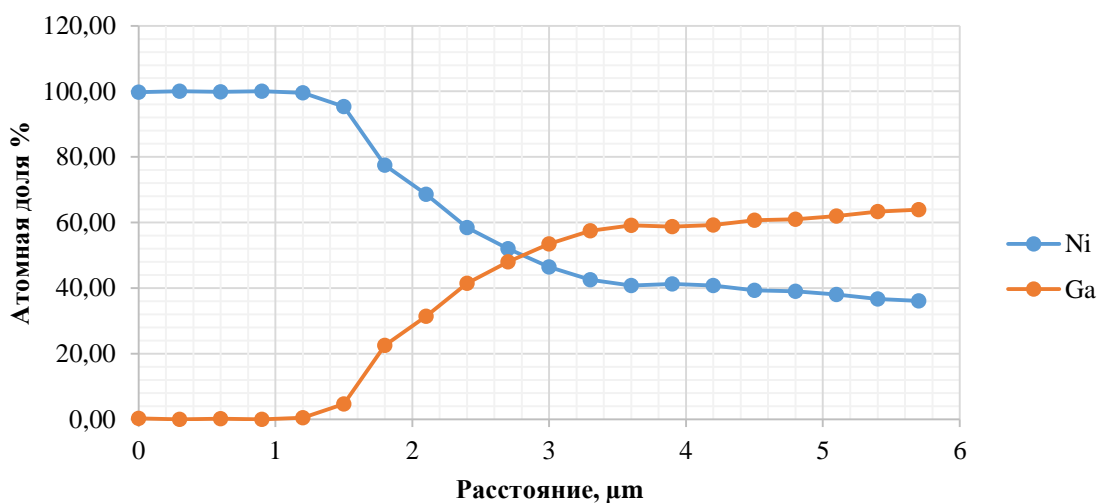
При сопоставлении кривых концентрации элементов (рисунок 19) с диаграммами Cu – Ga, можно утверждать, что образовались фазы  $\alpha + \zeta$ ;  $\zeta$ ;  $\gamma_1 + \zeta$ ;  $\gamma_1$ ;  $\gamma_1 + \gamma_2$ ;  $\gamma_2$ , т.к. эти соединения соответствуют концентрации элементов на

диаграмме (Cu – 82 %, Ga – 18 %; Cu – 76,5 %, Ga – 23,5 %; Cu – 71 %, Ga – 29 %; Cu – 68,4 %, Ga – 31,6 %; Cu – 65%; Ga – 35 %).

На рисунке 20, представлены электронно-микроскопическое изображение переходной зоны системы Ni – Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б) в диффузионной зоне, полученные при температуре 380°C и времени выдержки 6 ч.



а



б

Рисунок 20 – Распределение химических элементов по линии сканирования состава Ni-Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б) x20000, линейные спектры, шаг 300 нм, температура эксперимента 380°C, время изотермической выдержки 6 ч.

Сопоставляя концентрационные данные с диаграммой состояния, можно утверждать, что образуются фазы:  $GaNi_3$ ,  $Ga_3Ni_5$ ,  $Ga_2Ni_3$ ,  $GaNi$ ,  $Ga_4Ni_3$ ,  $Ga_3Ni_2$ .



На рисунке 21 представлены электронно-микроскопические изображения переходной зоны систем  $\text{monel-400} - \text{Ga}$  (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б) при температуре  $380^\circ\text{C}$ , времени выдержки 6 ч. Поскольку полной тройной диаграммы системы  $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Ga}$  не было найдено, фазовый состав однозначно установить не удалось.

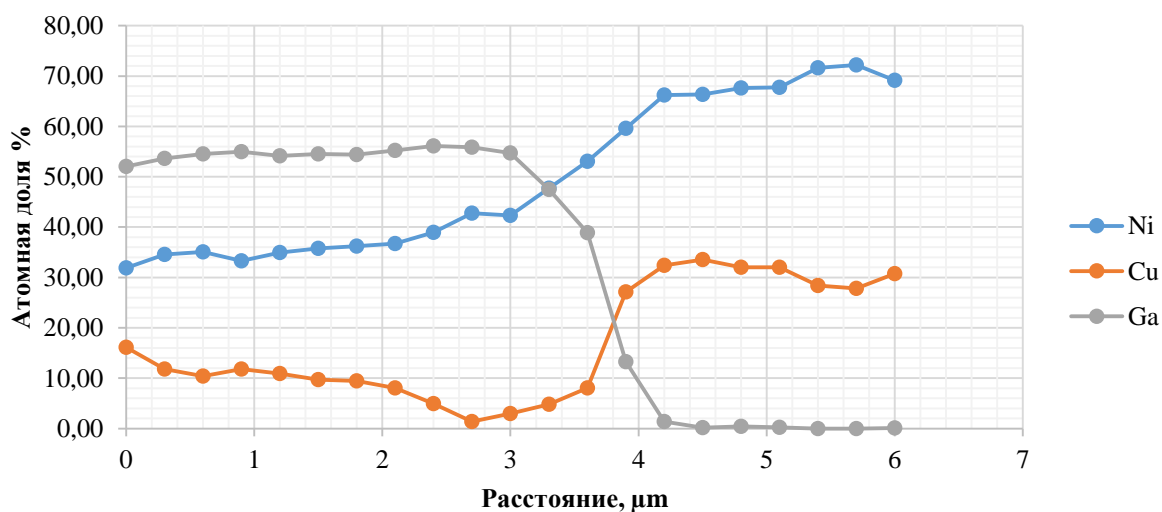
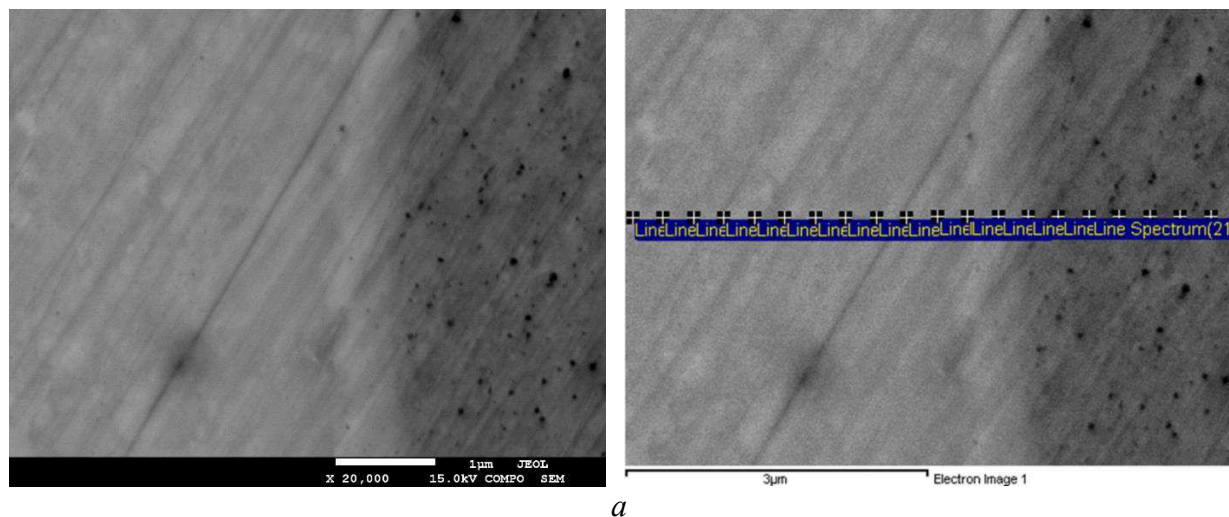


Рисунок 21 – Распределение химических элементов по линии сканирования состава  $\text{monel-400} - \text{Ga}$  (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б)  $\times 20000$ , линейные спектры, шаг 300 нм, температура  $380^\circ\text{C}$ , время изотермической выдержки 6 ч.

При сопоставлении кривых концентрации элементов с диаграммами  $\text{Ni} - \text{Ga}$ ,  $\text{Cu} - \text{Ga}$  можно предположить, что образовались фазы  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$  и  $\text{GaNi}_3$ , т. к. эти соединения соответствуют концентрации элементов на двойной диаграмме.

В результате данного эксперимента был получен интересный эффект, что при взаимодействии медно-никелевого сплава (monel-400) с галлием в первую очередь идет реакция галлия с медью, а затем диффузионные потоки выравниваются.

На рисунке 22 показана карта распределения химического состава (Ni; Cu; Ga) по цветам, где наглядно можно увидеть распределение компонентов полностью по площади сканируемого образца.

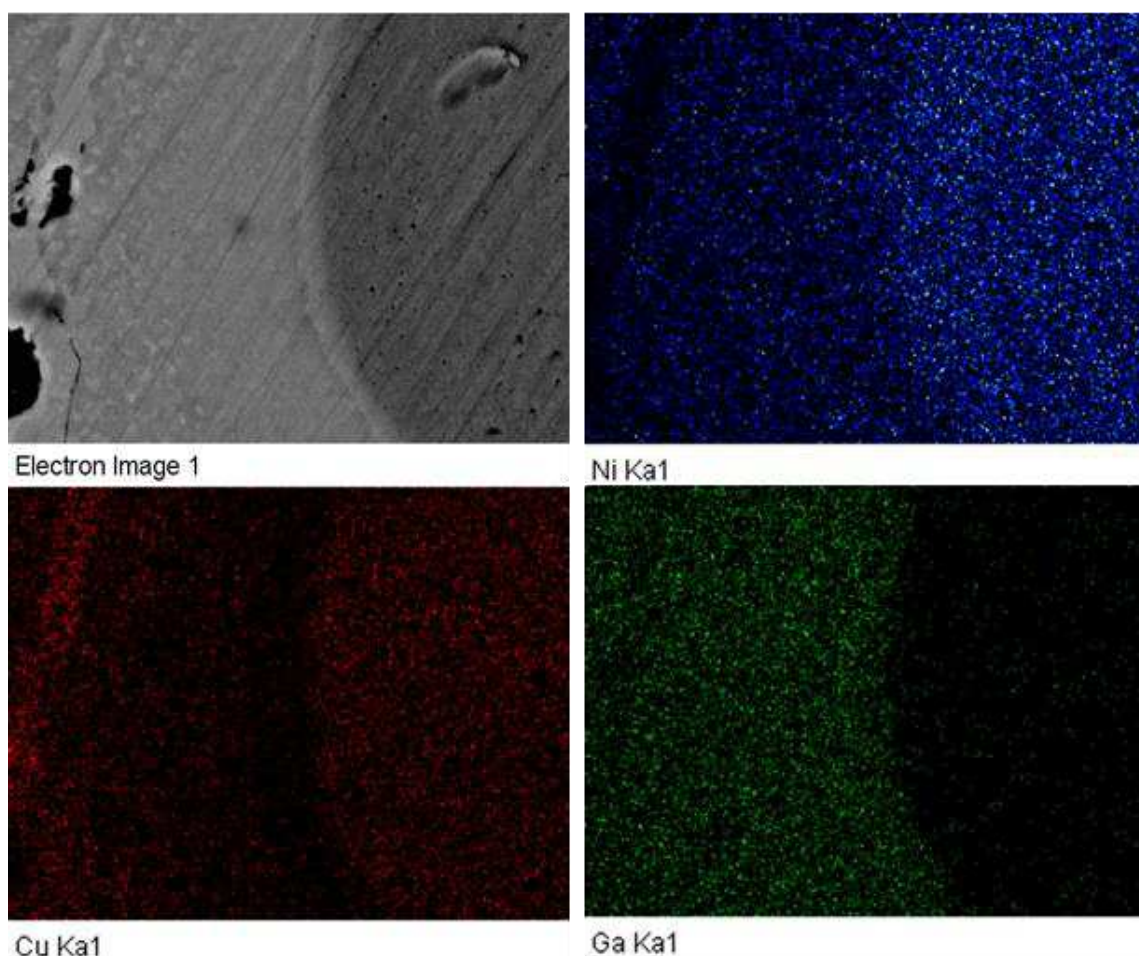


Рисунок 22 – Карта распределения компонентов в реакционной системе monel-400 – Ga

На рисунке 23, 24 показан образец monel-400–Ga, с картой распределения химического состава по цветам в диффузионных зонах при температуре 380 °С и времени выдержки 6 ч.

Показано, как распределяются элементы на всей площади изучаемого образца.

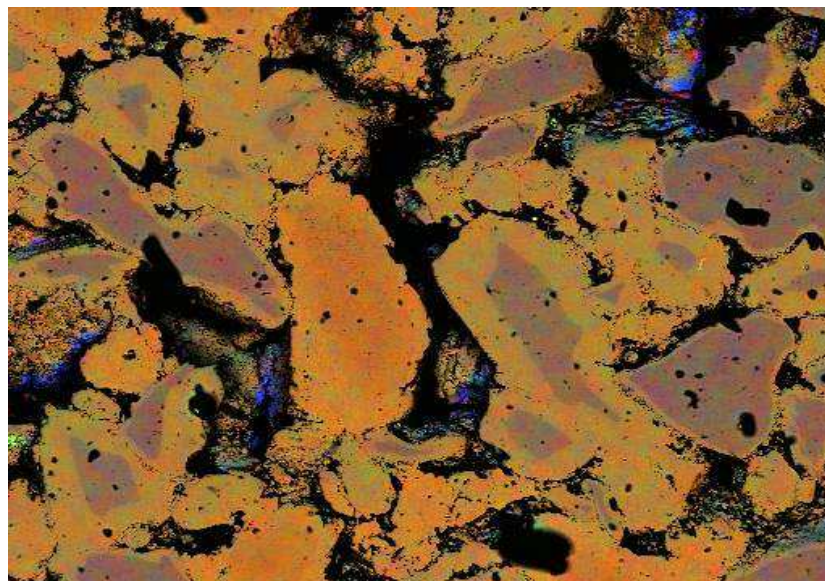


Рисунок 23 – Образец monel-400 – Ga

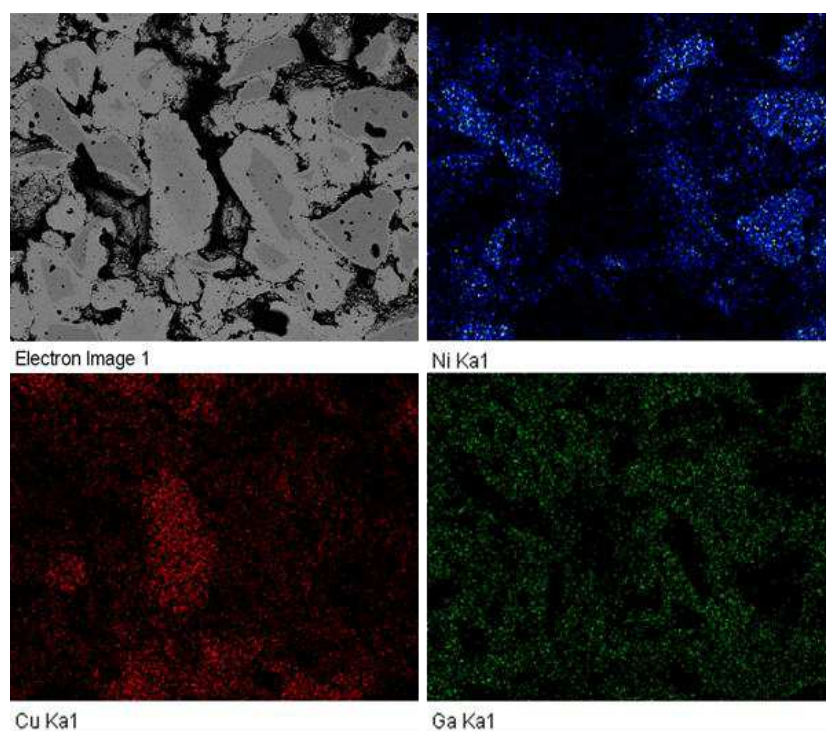
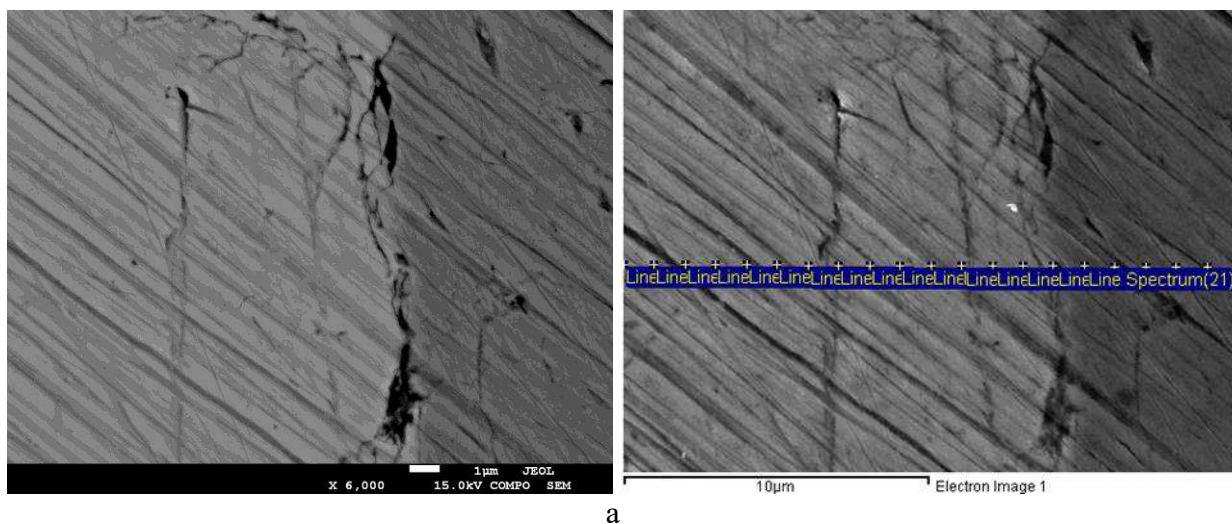


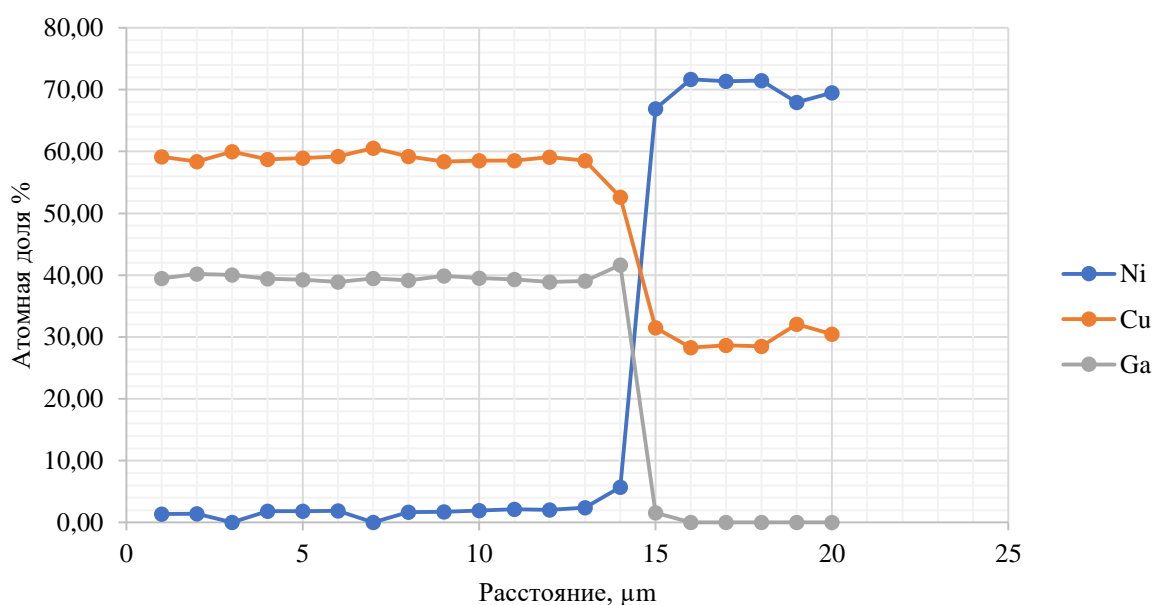
Рисунок 24 – Карта распределения компонентов в реакционной системе monel-400 – Ga

На рисунке 25 представлены электронно-микроскопические изображения переходной зоны систем monel-400 – Ga (*а*) и концентрационные кривые распределения элементов (*б*) в диффузионной зоне, полученной при температуре 270°C и времени выдержки 8 ч.





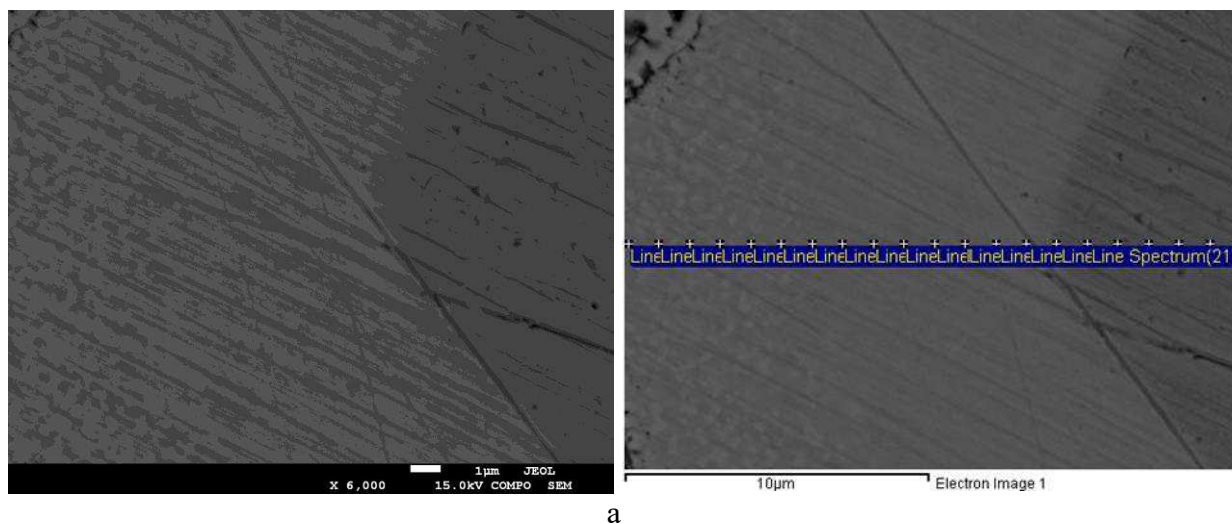
а



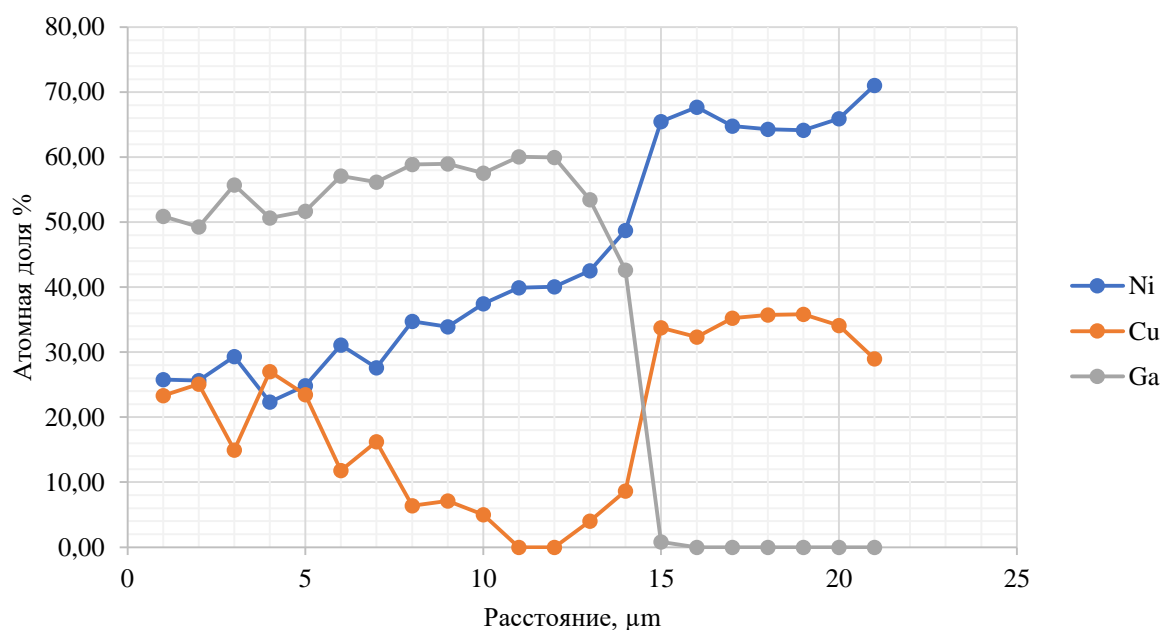
б

Рисунок 25 – Распределение химических элементов по линии сканирования состава monel-400 – Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б)  $\times 6000$ , линейные спектры, шаг 1 мк, температура эксперимента  $270^{\circ}\text{C}$ , время изотермической выдержки 8 ч

На рисунке 26 представлены электронно-микроскопические изображения переходной зоны систем monel-400 – Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б) в диффузионной зоне, полученной при температуре  $380^{\circ}\text{C}$  и времени выдержки 16 ч.



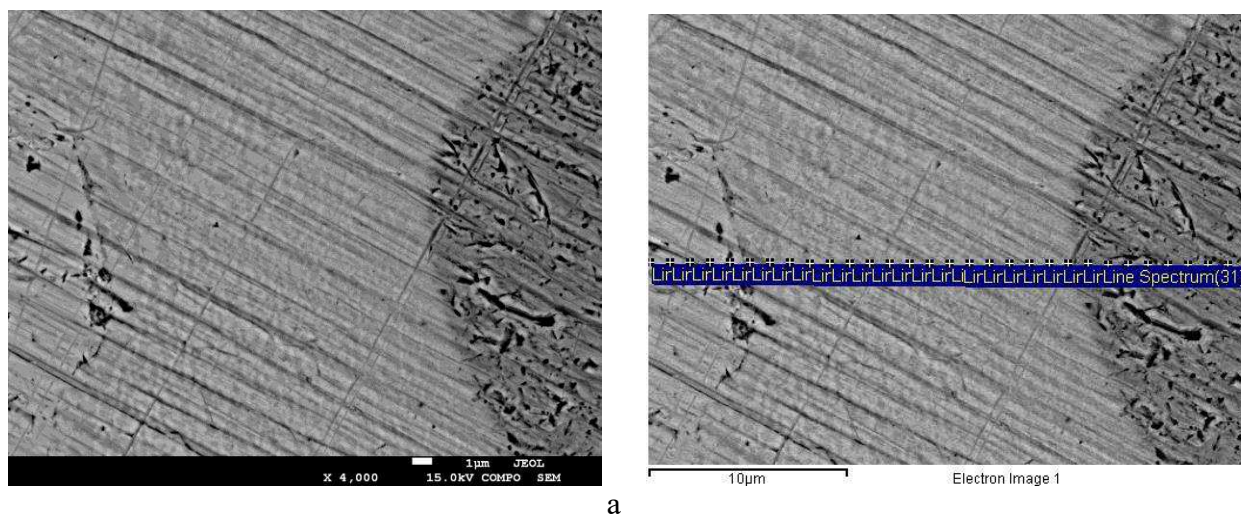
а



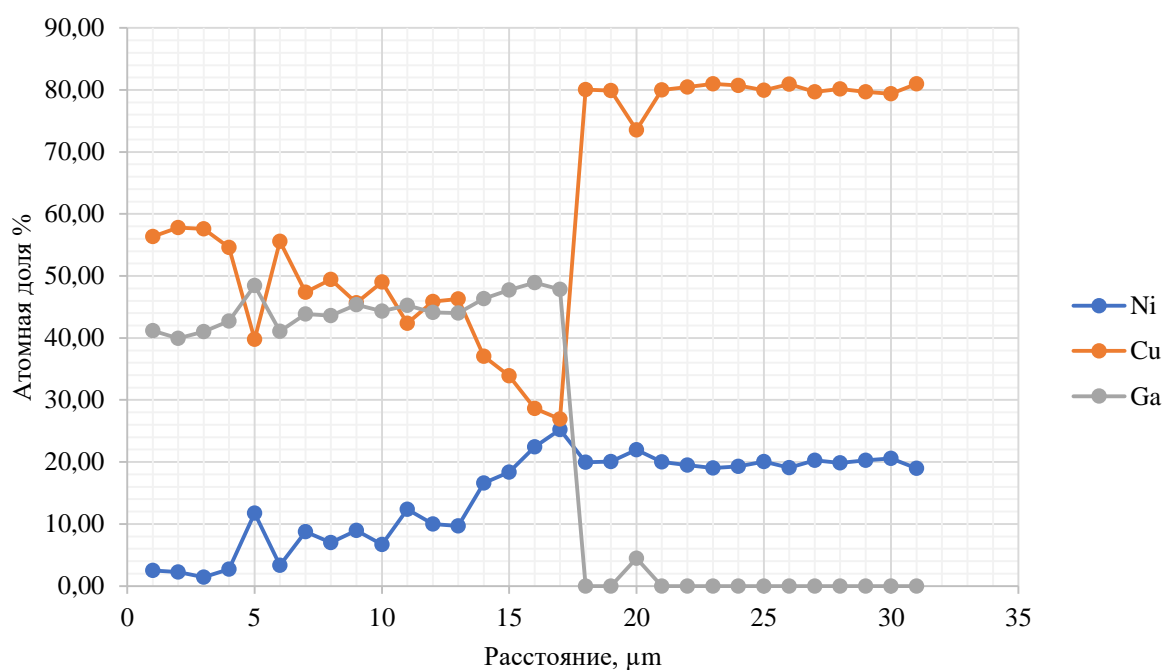
б

Рисунок 26 – Распределение химических элементов по линии сканирования состава monel-400 – Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б)  $\times 6000$ , линейные спектры, шаг 1 мк, температура эксперимента  $380^{\circ}\text{C}$ , время изотермической выдержки 16 ч.

На рисунке 27 представлены электронно-микроскопические изображения переходной зоны систем мельхиор (МН19) – Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б) в диффузионной зоне, полученной при температуре  $270^{\circ}\text{C}$  и времени выдержки 8 ч.



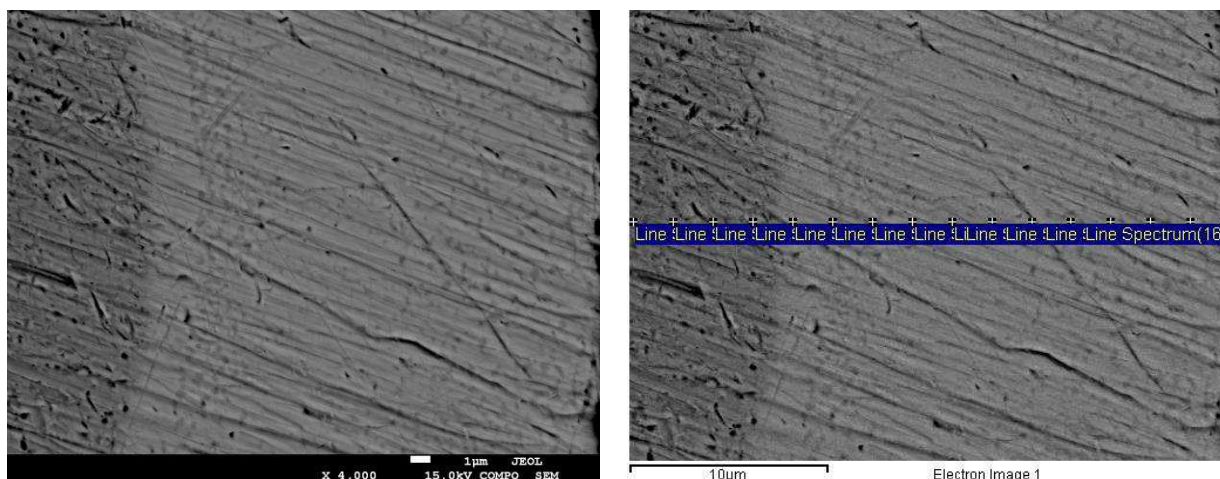
a



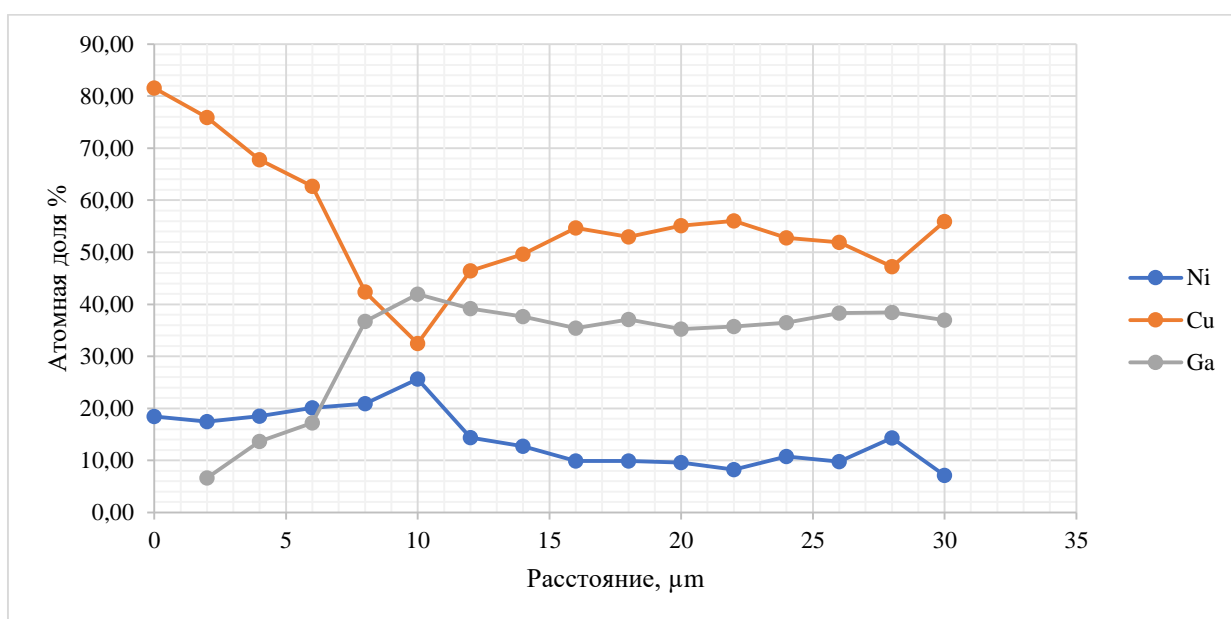
б

Рисунок 27 – Распределение химических элементов по линии сканирования состава мельхиор (МН19) – Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б)  $\times 4000$ , линейные спектры, шаг 1 мк, температура эксперимента  $270^{\circ}\text{C}$ , время изотермической выдержки 8 ч.

На рисунке 28 представлены электронно-микроскопические изображения переходной зоны систем мельхиор (МН19) – Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б) в диффузионной зоне, полученной при температуре  $380^{\circ}\text{C}$  и времени выдержки 16 ч.



a



б

Рисунок 28 – Распределение химических элементов по линии сканирования состава мельхиор (МН19) – Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б)  $\times 4000$ , линейные спектры, шаг 2 мк, температура эксперимента  $380^{\circ}\text{C}$ , время изотермической выдержки 16 ч.

При сопоставлении кривых концентрации элементов с диаграммами Ni–Ga, Cu – Ga можно предположить, что в реакциях monel-400 – Ga при  $270^{\circ}\text{C}$  и  $380^{\circ}\text{C}$ , и в реакциях мельхиор – Ga при  $270^{\circ}\text{C}$  и  $380^{\circ}\text{C}$  образовались фазы, которые сведены в таблицу 6.

Таблица 6 – Образовавшиеся промежуточные фазы

Исследуемая система	Промежуточная фаза
Monel-400–Ga (270 °C)	Ga <sub>4</sub> Ni; Ga <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>
Monel-400–Ga (380 °C)	Ga <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> ; GaCu <sub>2</sub>
Мельхиор–Ga (270 °C)	Ga <sub>4</sub> Ni; Ga <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> ; Ga <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> ; GaCu <sub>2</sub>
Мельхиор–Ga (380 °C)	Ga <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> ; GaCu <sub>2</sub>

Полученные данные были подтверждены расчётами, где с помощью графика распределения элементов, определяли предполагаемую зону образовавшейся фазы (см. рисунок 29). Совместив с диаграммой состояния определяем процентное содержание выбранной фазы, полученную разницу пересчитываем с оставшимся третьим элементом, и получаем процентное содержание второй фазы. На каждой диаграмме было проведено по 3 расчета в разных плоскостях по линии сканирования.

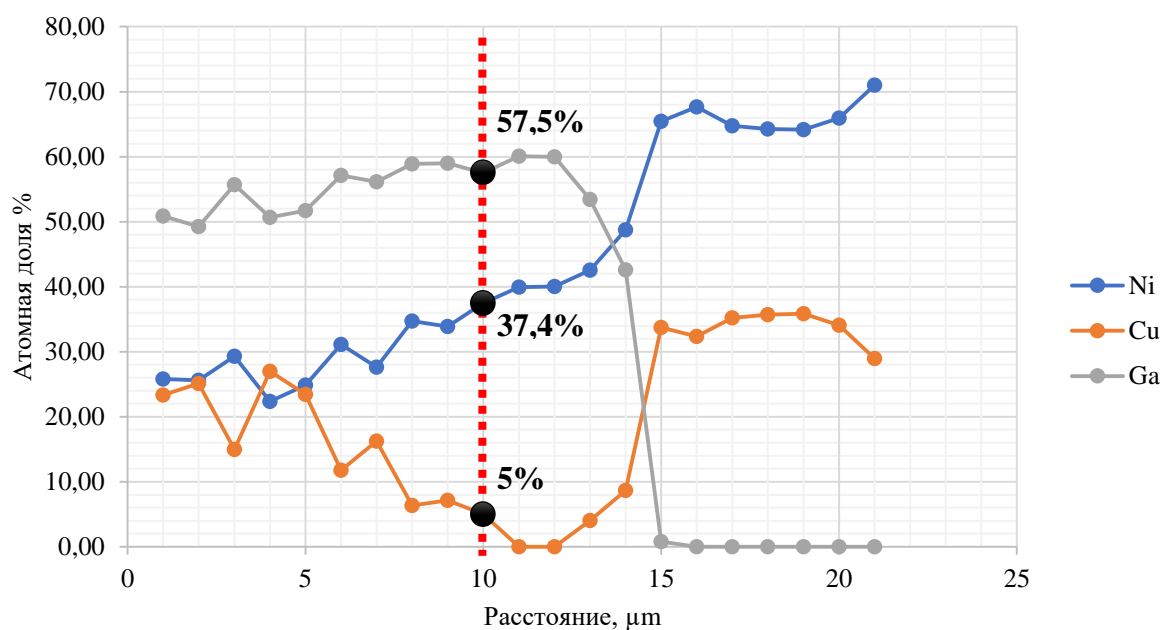


Рисунок 29 – Модель для определения фазового состава при температуре 380°C и времени выдержки 16 ч.

Пример расчёта приведен ниже (% атомный):



$\text{Ga} = 57,5\%; \text{Ni} = 37,4\%; \text{Cu} = 5\%$  (см. рисунок 29)

$\text{Ga}_3\text{Ni}_2$  – предполагаемая фаза ( $\text{Ga} = 60\%; \text{Ni} = 40\%$ );

$\text{Ga} = (37,4 \cdot 60)/40 = 56,2\%; \text{Ga}_{\text{ост.}} = 57,5 - 56,2 = 1,3\%$ .

Остаток галлия сопоставляем с медью.

$5 + 1,3 = 6,3 = 100 \%$

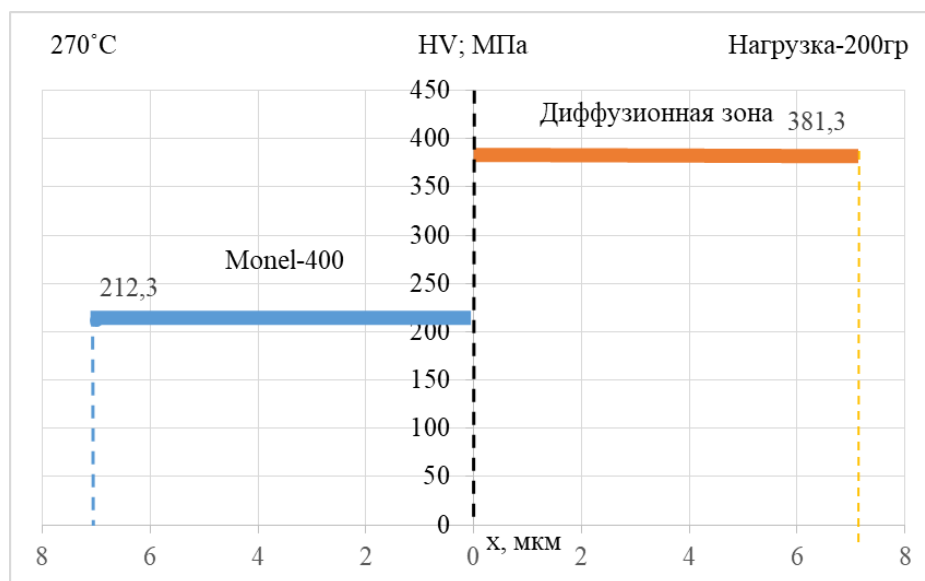
$\text{Cu} = 79,4\%$

$\text{Ga} = 20,5\%$

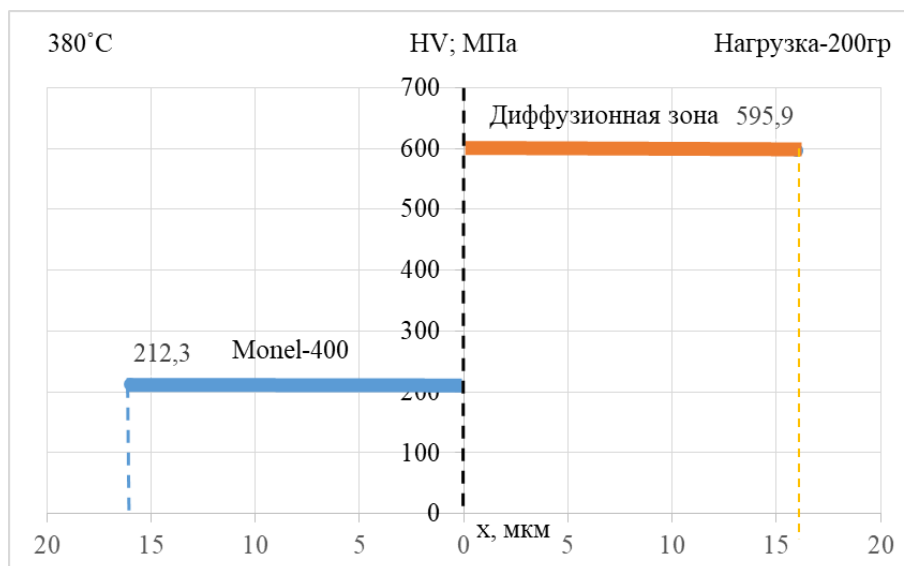
С помощью диаграммы состояния Cu-Ga определяем, в какую фазу попадают полученные значения. Данные пропорции совпадают с фазой  $\gamma_1$ . Следовательно в выбранном участке присутствуют фазы  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$  и  $\gamma_1$ . Таким же образом были определены все полученные фазовые составляющие при различных условиях экспериментов.

### 3.5 Распределение микротвёрдости

Диаграммы распределения значений микротвердости на границе раздела медно-никелевого сплава monel-400 (Ni 65 % – Cu 35 %) и диффузионных слоев, полученных при температурах 270 °С и 380 °С и при выдержке 8 и 16 часов соответственно, представлена на рисунке 30.



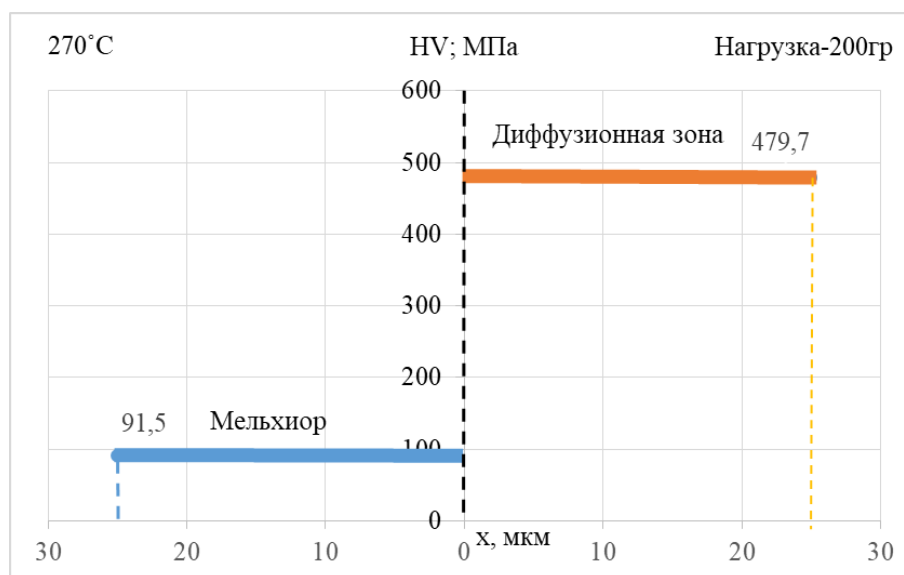
*a*



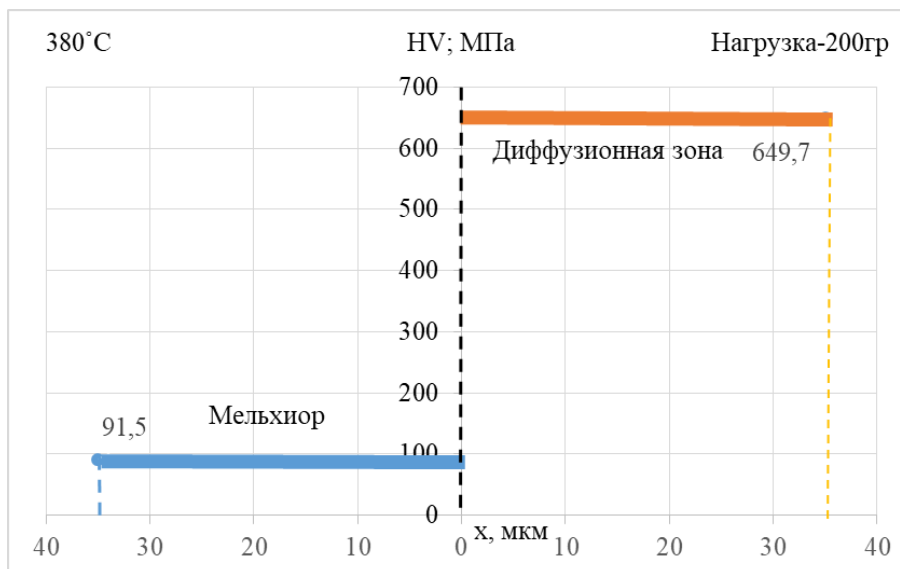
*б*

Рисунок 30 – Распределение значений микротвердости на границе раздела monel-400 – диффузионный слой, полученный: *a* – при 270 °С; *б* – при 380 °С

Диаграммы распределения значений микротвердости на границе раздела медно-никелевого сплава мельхиор МН19 (Cu 82 % – Ni 18 %) и диффузионного слоя, полученных при температурах 270 °С и 380 °С и выдержке 8 и 16 часов соответственно, представлена на рисунке 31.



*а*



*б*

Рисунок 31 – Распределение значений микротвердости на границе раздела мельхиор МН19 – диффузионный слой, полученный: *а* – при 270 °С; *б* – при 380 °С

Для всех образцов значения микротвердости образовавшихся интерметаллических фаз выше значений, чем на исходном материале.

Изменение значений микротвердости на границе раздела происходит скачкообразно. Фаз с пониженной твердостью (твердых растворов) не обнаружено.

### 3.6 Влияние дисперсности на процесс фазообразования

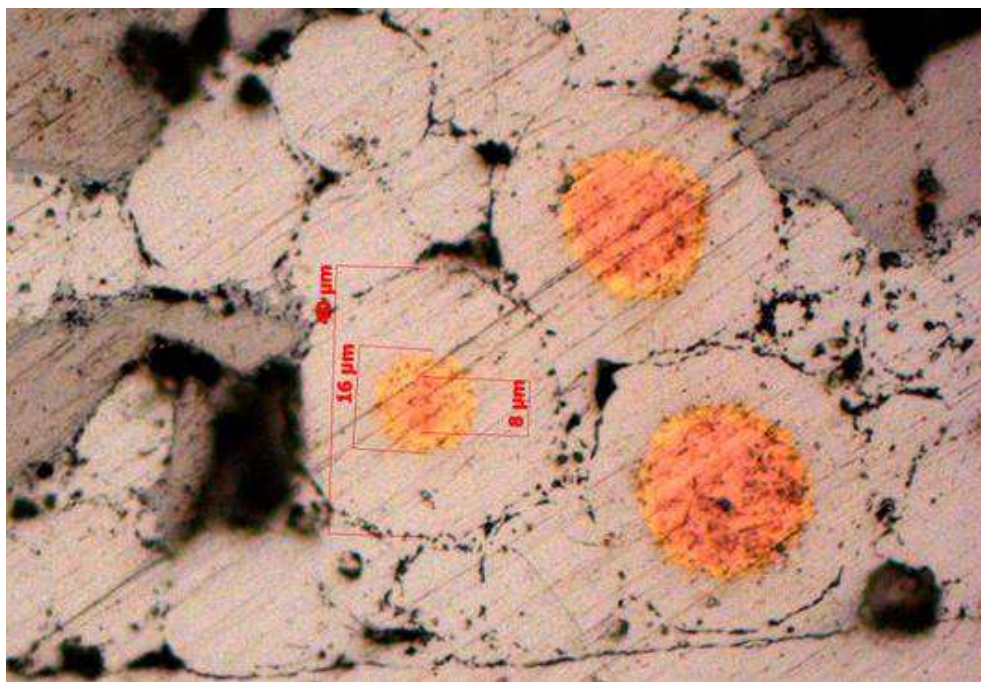
Экспериментальным путем было установлено что на диффузионный процесс фазообразования может влиять размер (дисперсность) частиц, чем мельче частицы тем процесс фазообразования идет быстрее.

В качестве эксперимента в составы припоев были добавлены порошки Co и Cu в соответствующих пропорциях, при разных термических режимах.

На рисунке 32 а, б явно видно, что практически весь галлий прореагировал с кобальтом и медью, а толщина слоя на более крупных частицах monel-400 минимальна (менее 1 мк).



*a*



б

Рисунок 32 – Пасты-припои с добавлением мелких порошков; а-Со, б-Си

Предварительные эксперименты показали, что мелко-дисперсионный порошок кобальта при определенной термообработке после реакции с галлием переходит в твердый раствор галлия в кобальте, и становится пластификатором в пасте-припое. В этом направлении исследования будут продолжены.

#### 4 Расчет параметров реактивной диффузии

В работе [5] автором было предложено и доказано, что для описания кинетики образования промежуточных фаз (интерметаллидов) в двойных системах можно использовать следующую закономерность:

$$y^2 = 2D \cdot \frac{\Delta C}{a} \cdot \tau; \quad (4.1)$$

Из которой следует:

$$2D \cdot \frac{\Delta C}{a} = 2p = D^* = \frac{y^2}{\tau} \quad (4.1.1)$$

где  $y$  – толщина образовавшегося интерметаллида за время  $\tau$ ;  $D$  – коэффициент реактивной диффузии;  $a$  – «некоторый» коэффициент пропорциональности;  $\Delta C$  – разность концентраций на обеих границах интерметаллида, которая остается неизменной в процессе его роста при данной температуре, т.е.  $\Delta C = \text{const}$ .

Как показали дальнейшие исследования, например [23, 25], параболическая закономерность между толщиной образующейся на границе раздела двух металлов  $A$  и  $B$  новой промежуточной фазы и временем их контактирования, как правило, выполняется.

Вместе с тем, в работе [5] один из коэффициентов пропорциональности не был физически интерпретирован и учитывался в предложенном параметре  $p = \frac{D\Delta C}{a}$  с размерностью  $[m^2/c]$ . Это означает, что  $\Delta C$  и  $a$  должны иметь одинаковую размерность, т.е.  $kg/m^3$  по системе СИ.

Логично предположить, что « $a$ » это плотность образующегося интерметаллида, поскольку в результате реакции диффундирующих навстречу друг другу атомов  $A$  и  $B$  образуется новое вещество с определенной плотностью.

Исходя из этого предположения, коэффициент реактивной диффузии в двойной системе может быть вычислен по формуле [23,27]:

$$D = \frac{y^2 d}{2 \Delta C \tau}; \quad (4.2)$$

где  $y$  – толщина (м) промежуточной фазы  $A_mB_n$ , образовавшейся за время  $\tau$  (сек) в насыщенном растворе компонента  $A$  компонентом  $B$  в соответствии с диаграммой состояния  $A-B$  при данной температуре, ( $y$  – определяется экспериментально);

$d$  – плотность фазы  $A_mB_n$ , которая без учета изменения размеров атомов  $A$  и  $B$  при образовании этой фазы может быть определена по правилу аддитивности:  $dA_mB_n = d_A \cdot m_A + d_B \cdot m_B$  ( $m_A$  и  $m_B$  – массовые доли компонентов в интерметаллиде);

$\Delta C$  – перепад концентрации в пределах взаимной растворимости компонентов  $A$  и  $B$  в промежуточной фазе ( $A_mB_n$ ), определяемом также по данной диаграмме состояний [кг/м<sup>3</sup>].

Разность концентраций  $\Delta C$  в твердом растворе на базе химического соединения в требуемой размерности можно рассчитать, умножая взятую из диаграммы состояния разность массовых долей компонентов по границам данного твердого раствора при данной температуре на среднюю плотность интерметаллида, т.е.  $\Delta C = \Delta C_m \cdot dA_mB_n$  [кг/м<sup>3</sup>].

Тогда, определив экспериментально  $y$  и зная  $\tau$ , можно рассчитать и значение  $D$  при заданной температуре по формуле:

$$D = \frac{y^2}{2 \Delta C_m \tau}; \text{ [м}^2\text{/с]} \quad 4.3$$

Зависимость коэффициента реактивной диффузии от температуры выражается уравнением Аррениуса [24]:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad 4.4$$

где  $D$  – коэффициент реактивной диффузии [ $\text{м}^2/\text{с}$ ],  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $Q$  – энергия активации [ $\text{кал/моль}$ ],  $R$  – универсальная газовая постоянная [ $\text{кал/моль}\cdot^\circ\text{К}$ ],  $T$  – температура [ $\text{К}$ ]. Эти параметры являются определяющими в процессе диффузии, имея коэффициенты диффузии при двух температурах, становится возможным определение и остальных параметров:

$$\log D = \log D_0 - Q/2,3RT \quad 4.5$$

Используя формулу 4.1.1 и уравнение 4.5 были найдены эффективные коэффициенты реактивной диффузии с коэффициентами пропорциональности для температур 270 и 380 °С. Результаты расчетов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты расчетов параметров реактивной диффузии в двойных системах

Исследуемая система	Продукты взаимодействия	Значение эффективных коэффициентов реактивной диффузии, [ $\text{м}^2/\text{с}$ ]
Monel-400–Ga (270 °С)	$\text{Ga}_4\text{Ni}$ ; $\text{Ga}_2\text{Cu}_3$	$1,701 \cdot 10^{-15}$
Monel-400–Ga (380 °С)	$\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ ; $\text{GaCu}_2$	$4,444 \cdot 10^{-15}$
Мельхиор–Ga (270 °С)	$\text{Ga}_4\text{Ni}$ ; $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ $\text{Ga}_2\text{Cu}_3$ ; $\text{GaCu}_2$	$2,17 \cdot 10^{-14}$
Мельхиор–Ga (380 °С)	$\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ ; $\text{GaCu}_2$	$2,127 \cdot 10^{-14}$

Исходя из полученных результатов расчета, можно сделать вывод, что более высокая скорость фазообразования наблюдается в системе мельхиор–Ga. При этом образуются новые фазы с температурой плавления более 800 °С.

Это дает возможность управлять скоростью образования интерметаллидной фазы, сократить время затвердевания галлиевых паст-припоев, обладающих высокими температурами распая.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования взаимодействия медно-никелевых сплавов типа monel-400 и мельхиор с жидким галлием на предмет использования этих сплавов в качестве наполнителя для паст- припоев (металлических клев) на основе галлия, применяемых для соединения разнородных материалов.

В интервале температур 270 до 380°C определены кинетические параметры образования промежуточных фаз на границе раздела monel-400 – жидкий галлий и мельхиор-жидкий галлий.

Установлено что рост интерметаллидов как правило подчиняется параболическому закону  $y^2 = 2Pt$ , где  $y$ - толщина слоя новых фаз,  $t$  – время контакта,  $2P$  – эффективный коэффициент реактивной диффузии (коэффициент пропорциональности).

Продукты взаимодействия зависит от температуры контактного взаимодействия.

При взаимодействии мельхиора с жидким галлием при температуре 270°C образуются фазы  $Ga_4Ni$  с температурной плавления 363°C, фаза  $Ga_3Ni_2$  с температурой плавления 950°C, фаза  $\gamma_3 (Ga_2Cu_3)$  с температурой плавления 468°C и фаза  $\gamma_1 (Ga_4Cu_2)$  с температурой плавления более 836°C.

При взаимодействии мельхиора с жидким галлием при температуре 380°C образуется фазы  $Ga_3Ni_2$  с температурой плавления 950°C и фаза  $\gamma_1 (Ga_4Cu_2)$  с температурой плавления 836°C.

При взаимодействии monel-400 с жидким галлием при температуре 270°C образуется фазы  $Ga_4Ni$  с температурой плавления 363°C и фаза  $\gamma_3 (Ga_2Cu_3)$  с температурой плавления 468°C.

При взаимодействии monel-400 с жидким галлием при температуре 380°C образуется фазы  $Ga_3Ni_2$  с температурой плавления 950°C и фаза  $\gamma_1 (Ga_4Cu_2)$  с температурой плавления 836°C.

Результаты исследований позволяют рекомендовать в качестве наполнителя галлиевых паст-припоев порошок мельхиора при их

диффузионном твердении при 260-270°C с получением температуры распая 363°C. А при диффузионном твердении при 370-380°C температура распая достигает 836°C.

Использование monel-400 в качестве наполнителя при диффузионном твердении галлиевых паст припоев при температуре 370-380°C так же может дать температуру распая 836°C.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ершов, Г. С. Диффузия в металлических расплавах / Г. С. Ершов, В. П. Майборода; – Киев: Наукова думка, 1990. 221 с.
- 2 Арзамасов, Б. Н. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
- 3 Бекман, И. Н. Математика диффузии: Учебное пособие / И. Н. Бекман. – Москва : Издательство «ОнтоПринт», 2016. – 400 с.
- 4 Герцрикен, С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр; Москва: Государственное Издательство физико-математической литературы, 1960. – 536 с.
- 5 Бугаков, В. З. Диффузия в металлах и сплавах / В. З. Бугаков. – М.: Гостехиздат, 1949. – 206 с
- 6 Бокштейн, С. З. Диффузия в металлах / С. З. Бокштейн. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
- 7 Лашко, Н. Ф. Контактные металлургические процессы при пайке / Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко; – М.: Металлургия, 1977. – 192 с.
- 8 Драновский, М. Г. Научные проблемы соединения материалов галлиевыми пастами / М. Г. Драновский // Тезисы докладов / Научно-техническое общество машиностроительной промышленности. – Москва, 1972. – С. 3–5.
- 9 Тихомирова, О. И. Теоретические проблемы разработки галлиевых паст / О. И. Тихомирова // Тезисы докладов / Научно-техническое общество машиностроительной промышленности. – Москва, 1972. – С. 6–10.
- 10 Казаков, В.С. Разработка галлиевых паст-припоев для низкотемпературной пайки медных и титановых сплавов с керамикой: дис. канд. техн. наук: 05.03.06. / Казаков Владимир Сергеевич. – Красноярск, 2007. – 134 с.

11 Скачков, В. М. Влияние твердой компоненты диффузионно-твердеющих припоев на свойства соединительного слоя / В. М. Скачков, С. П. Яценко, Л. А. Пасечник, Н. А. Сабирзянов // Межвузовский сборник научных трудов / ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН». – Екатеринбург, 2015. – № 7. – С. 463–470.

12 Темных, В. И., Казаков, В. С., Е. В. Темных, Зеер, Г. М., Абкарян, А. К., Растовцев, П. А., Потехина Е. А. Взаимодействие композиционных составляющих галлиевых паст-припоев / В. И. Темных, В. С. Казаков, Е. В. Темных, Г. М. Зеер, А. К. Абкарян, П. А. Растовцев // Техника и технологии: журнал сибирского федерального университета / Сибирский Федеральный Университет. – Красноярск, 2012. – Т. 5, № 3. – С. 285–293.

13 Григорьева, Т. Ф. Изучение взаимодействия механохимически полученных твердых растворов Cu-In с жидким галлием и структуры металлических цементов на их основе / Т. Ф. Григорьева, С. А. Ковалева, А. П. Баринова, П. А. Витязь, Н. З. Ляхов // Физика металлов и металловедение / Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск, 2011. – №1. – С. 47–53.

14 Витязь, П. А. Кинетика фазообразования порошковых композитов системы Fe–Ga при механохимическом сплавлении / П. А. Витязь, С. А. Ковалева, Т. Ю. Киселева, Т. Ф. Григорьева // Металловедение, Metallurgia / Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. – 2012. – №1. С. 5–11.

15 Хохлова, Ю. А. Особенности межзеренного массопереноса галлия в алюминиевом сплаве при твердофазной активации соединяемых поверхностей / Ю. А. Хохлова, В. Е. Федорчук, М. А. Хохлов // Автоматическая сварка / Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. – Киев, 2011. Т. 6, №4. – С. 64–71.

16 Чуралис, А. А. Физические аспекты низкотемпературной пайки галлиевыми припоями / А. А. Чуралис, М. М. Михайлова, Г. В. Чумаченко //

Технические науки / Вестник ДГТУ. – Ростов-на-Дону, 2010. Т. 10 №2(45). – С.183–188.

17 Бабенко, Ю.И. Тепломассообмен: Метод расчета тепловых и диффузионных потоков / Ю. И. Бабенко. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.

18 Лепинских, Б. М. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа / Б. М. Лепинских, А. В. Кайбичев; – Москва: Наука, 1974. 191 с.

19 Колобков, Ю. Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных порошков / Ю. Р. Колобков. – М.: 2001. – 229 с.

20 Темных, В. И. Формирование композиционных структур припоев на основе галлия / В. И. Темных, В. С. Казаков, А. Е. Митяев // Технология машиностроения. – Красноярск, 2006. – № 9. – С. 46–50.

21 Темных, В. И. Экспериментальное исследование контактного фазообразования в системах (Cu–Ag)–Ga, (Cu–Ag–Sn)–Ga / В. И. Темных, В. С. Казаков // Достижения науки и техники развитию сибирских регионов. – Красноярск, 2003. Ч. 3. С. 149–150.

22 Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Н. П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996.– 992с.

23 Бондаренко Д. А. Расчет параметров реактивной диффузии при взаимодействии железа и никеля с жидким галлием / Д. А. Бондаренко, В. И. Темных // Сборник материалов международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективны», Красноярск: Сибирский Федеральный Университет, 2016. – С. 12–13.

24 Коробов, М. В. Физическая химия: Учебное пособие / М. В. Коробов – Москва: МГУ, 2015. – 160 с.

25 Бондаренко, Д. А. Кинетика образования новых фаз при контакте железа и никеля с расплавами олова, и галлия / Д. А. Бондаренко, В. И. Темных // Сборник материалов X Юбилейной Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 80-летию образования Красноярского края, Красноярск: Сибирский Федеральный Университет, 2014. – С. 10 –12.

26 Бондаренко, Д. А. Исследование взаимодействия композиционных составляющих паст-припоев на основе галлия / Д. А. Бондаренко, В. И. Темных // Сборник материалов Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектив Свободный», Красноярск: Сибирский Федеральный Университет, 2015. – С. – 16–19.

27 Бондаренко, Д. А. Параметры реактивной диффузии компонентов галлиевых паст-припоев / Д. А. Бондаренко, В. И. Темных // Сборник материалов международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектив Свободный», Красноярск: Сибирский Федеральный Университет, 2017. – С. 12–13.

28 В.А. Морозова, О.Г. Кошелев, / О концентрации центров EL2 в монокристаллах GaAs, выращенных из расплавов различного состава // Вестник Московского университета. серия 3. Физика. Астрономия. 2001. - №3. С 66-69.

29 А.А. Чуларис, М.М. Михайлова, Г.В. Чумаченко / Физические аспекты низкотемпературной пайки галлиевыми припоями // Вестник ДГТУ, 2010. Т10. №2(45). С 183-188.

30 А.В Шубин, К.Ю. Шуняев, Р.И. Гуляева, О.М. Федорова. / Влияние медно-оловянных порошков с эвтектическими расплавом галлий-индий // Институт металлургии УрО РАН. Имеет УрО РАН. Г. Екатеринбург 2013г. 13-34-4-79. С 79-82.

31 А.П. Оксанич, М.С. Андросюк, В.А. Тербан / Кременчугский Национальный университет имени Михаила Острогадского // Выпуск 2/2014(85) с 15-20.

32 И.В. Горынин, Б.В. Фармаковский, А.В. Васильев, Т.С. Виноградова, Е.А. Самоделкин. / Активированная пайка разнородных материалов аморфными припоями // ISSN 1994-6716 Вопросы материаловедения, 2016, №2 (86). С 111-119.

33 Л.А. Акашев, В.И. Кононенко, / Оптические свойства жидкого сплава галлий-индий. // Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Журнал технической физики, 1998, том 68, №7. С 118-119.

34 С.П. Яценко, В.М. Скачков, Т.И. Красненко, Л.А. Пасечник / Диффузионно- твердеющие припои на основе меди и галлия: синтез, свойства и применение // Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Композиционные материалы и multifunctional покрытия / ISSN 0372-2929 «Цветные металлы», 2014. №3. С 59-63.

35 О.А. Чикова, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин, К.Ю. Шмакова, / Проектирование технологии получения высокоэнтропийных сплавов (припоев) Системы Cu-GA-Pb-Sn-Bi // ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента, Екатеринбург, Наука. Техника. Производство. 2015. С 82-86.

36 В.М. Скачков, С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзанов, / Влияние трейдов компоненты диффузионно-твердеющих припоев на свойства соединительного слоя. // ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН. Екатеринбург. Межвузовский сборник научных трудов Выпуск 7, 2015. С 463-467.

37 Лидия Гомиджелович, Ана Костова, Драгана Живкович, Весна Крстича. / Аналитический подход к сплавам Термодинамика: тройная система Cu-Ga-Ni . // University of Belgrade, Technical Faculty, VJ 12, 19210, Bor, Serbia. Исследования материалов Версия для печати ISSN 1516-1439 Интернет-версия ISSN 1980-5373. 2015.

38 Shih-kang Linab Che-yu Yeha Mei-jun Wanga / Механизме образования твердых растворов Cu-to-Cu в системе Cu / Ni / Ga / Ni / Cu.// Отдел материаловедения и инженерии, Национальный университет Чэн Кунг, Тайнань 70101, Тайвань.2018.

39 В.Г. Бабкин / Поверхностные явления в литейных процессах. Сибирский федеральный университет. Красноярск. 2013. 103 ст.

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический Институт

Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

В.И Темных

«» 2018 г.

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Взаимодействие медно-никелевых сплавов с расплавом галлия

22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

22.04.01.04 «Синтез и литье новых металлических материалов»

Научный руководитель



зав. каф., к.т.н.

В.И. Темных

Выпускник

Ц.М. Асатрян

Рецензент

профессор, д.ф-м.н.

Е.М. Артемьев

Красноярск 2018



Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

Материаловедения и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
 В. И. Темных  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_ 2018 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**в форме магистерской диссертации**

Студенту Асатрян Цолаку Мурадовичу

Группа МТ 16-01М. Направление (специальность): 22.04.01  
«Материаловедение и технологии материалов» (22.04.01.04 «Синтез и литье  
новых металлических материалов»)

Тема выпускной квалификационной работы:  
Взаимодействие медно-никелевых сплавов с расплавом галлия.

Утверждена приказом по университету № 16290/с, от 22.11.2016 г.

Руководитель ВКР: В.И. Темных, канд. техн. наук, кафедра МиТОМ

Исходные данные для: Системы Cu–Ga, Ni–Ga, мельхиор – Ga и monel-400 – Ga. Температуры для проведения экспериментов 270 °С и 380 °С.

Перечень разделов ВКР: Анализ литературных данных, Методика исследований. Экспериментальные исследования кинетики фазообразования. Расчет параметров реактивной диффузии. Заключение, основные выводы по результатам исследований.

Руководитель ВКР


В.И. Темных

Задание принял к исполнению

Ц.М. Асатрян

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.